

**Über das Reaktionsverhalten polytertiärer
Phosphine und Arsine gegenüber
Halogenwasserstoffen und über die Synthese
eines Cyclotriarsans**

von
Horst Schössner
aus
Teplitz - Schöнау

1976 # 250

Digitized by the Internet Archive
in 2026

**Über das Reaktionsverhalten polytertiärer
Phosphine und Arsine gegenüber
Halogenwasserstoffen und über die Synthese
eines Cyclotriarsans**

Den Naturwissenschaftlichen Fachbereichen
der Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg

zur

Erlangung des Doktorgrades

vorgelegt

von

Horst Schössner

aus

Teplitz - Schöna

Als Dissertation genehmigt
von den Naturwissenschaftlichen Fachbereichen
der Universität Erlangen-Nürnberg



Tag der mündlichen Prüfung: 1. Juni 1976

Vorsitzender der

Promotionskommission: Prof. Dr. H. Remmert

Erstberichterstatter: Prof. Dr. J. Ellermann

Zweitberichterstatter: Prof. Dr. G. Thiele

Dem Andenken an meinen Vater
gewidmet

Die vorliegende Arbeit wurde am
Institut für Anorganische Chemie
der Friedrich-Alexander-Universität
Erlangen-Nürnberg
unter Leitung von
Herrn Professor Dr. J. Ellermann
ausgeführt

Herrn Professor Dr. J. Ellermann gilt mein besonderer
Dank für das große Interesse an dieser Arbeit sowie
für das mir stets entgegengebrachte Vertrauen.

Herrn Dipl.-Chem. H. Gäbelein danke ich für die
Aufnahme der Raman-Spektren.

I N H A L T S V E R Z E I C H N I S

	Seite
ALLGEMEINER TEIL.....	1
I. Einleitung.....	1
II. Halogenwasserstoff- und Deuteriumhalogenid- Addukte mono- und polytertiärer Phosphine.....	4
1. Präparative Ergebnisse.....	4
2. IR-Spektren.....	7
III. Reaktionen mono- und polytertiärer Arsine mit Brom- und Jodwasserstoff; Spaltung von Arsen- Phenyl-Bindungen.....	11
1. Umsetzungen von mono- und polytertiären Arsinen mit Bromwasserstoff zu Alkyl-brom- arsinen.....	13
2. Umsetzungen von mono- und polytertiären Arsinen mit Jodwasserstoff zu Alkyl-jod- arsinen.....	16
3. Reaktionsmechanismus der Arsen-Aromaten- Spaltung mit Halogenwasserstoffen.....	19
4. Diskussion der Massenspektren.....	21
4.1. Massenspektren der Alkyl-brom-arsine.....	21
4.2. Massenspektren der Alkyl-jod-arsine.....	28
5. IR- und Ramanspektren der Alkyl-halogen- arsine.....	42
6. ¹ H-NMR-Spektren der Alkyl-halogen-arsine.....	63

IV. Umsetzungen der polytertiären Alkyl-jod-arsine....	66
1. Reaktion von $C(CH_2AsJ_2)_4$ mit $LiAlH_4$	66
1.1. Präparative Ergebnisse.....	66
1.2. Massenspektrum von $C(CH_2AsH_2)_4$	67
2. Reaktionen polytertiärer Alkyl-jod-arsine mit Grignardverbindungen zu polytertiären Alkyl- arsinen.....	70
2.1. Präparative Ergebnisse.....	70
2.2. Massenspektren der tri- und tetratertiären Organoarsenverbindungen.....	71
2.3. 1H -NMR-Spektren der polytertiären Alkyl- arsine.....	82
2.4. IR- und Raman-Spektren der tri- und tetra- tertiären Alkylarsine.....	84
3. Ein Kobaltnitrosyldicarbonylkomplex des Tetrakis(dimethylarsinomethyl)methans.....	91
3.1. Präparative Ergebnisse.....	91
3.2. Massenspektrum.....	91
3.3. Diskussion des IR-Spektrums.....	94
4. Synthese des Cyclotriarsans 4-Methyl-1,2,6- triarsa-tricyclo[2.2.1.0 ^{2,6}]heptan - ein Derivat des As_3H_3	96
4.1. Bisherige Arbeiten auf dem Gebiet der Cyclopolyarsane.....	96
4.2. Darstellung und Eigenschaften des Cyclo- triarsans 4-Methyl-1,2,6-triarsa-tricyclo- [2.2.1.0 ^{2,6}]heptan.....	97

4.3. Massenspektrum des Organocyclotriarsans.....	98
4.4. IR- und Raman-Spektrum des Organocyclo- triarsans.....	100
4.5. ^1H -NMR-Spektrum des Organocyclotriarsans.....	105
5. Oxydation des Organocyclotriarsans $\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{As})_3$ zu $\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{AsO}_2)_3$, einem System mit Adamantan-Struktur.....	106
5.1. Darstellung.....	106
5.2. Massenspektrum des 1-Methyl-3,5,7-trioxo- 3,5,7-triarsa(V)-4,6,10-trioxa-tricyclo- [3.3.1. 13,7]decans.....	106
5.3. IR-Spektrum von $\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{AsO}_2)_3$	107
6. Über Metallcarbonylkomplexe des Organocyclo- triarsans.....	109
6.1. Allgemeine Bemerkungen über Metallkomplexe von Cyclopolyarsanen.....	109
6.2. Umsetzung des Organocyclotriarsans mit $\text{Cr}(\text{CO})_6$	110
6.2.1. Darstellung und Eigenschaften.....	110
6.2.2. Massenspektrum.....	111
6.2.3. IR- und Raman-Spektren von $\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{As})_3\text{Cr}(\text{CO})_5$	114
6.3. Umsetzung von $\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{As})_3$ mit Kobalt- nitrosylcarbonyl.....	126

EXPERIMENTELLER TEIL.....	128
I. Allgemeine Vorbemerkungen.....	128
1. Arbeitsmethodik.....	128
2. Bemerkungen zu den Analysen.....	129
3. Bemerkungen zu den Messungen.....	129
II. Darstellung der Ausgangsverbindungen.....	130
III. Beschreibung der Versuche.....	132
1. Umsetzung mono- und polytertiärer Phosphine mit Jodwasserstoff, Bromwasserstoff, Deuterium- jodid und Deuteriumbromid.....	132
2. Reaktionen mono- und polytertiärer Arsine mit Bromwasserstoff.....	138
3. Umsetzung mono- und polytertiärer Arsine mit Jodwasserstoff.....	141
4. Reaktion von $C(CH_2AsJ_2)_4$ mit $LiAlH_4$	145
5. Reaktion von Alkyl-jod-arsinen mit Grignardreagentien.....	145
6. Darstellung von $C[CH_2As(CH_3)_2Co(NO)(CO)_2]_4$	148
7. Darstellung von 4-Methyl-1,2,6-triarsa-tri- cyclo[2.2.1.0 ^{2,6}]heptan $CH_3C(CH_2As)_3$	148
8. Oxydation von $CH_3C(CH_2As)_3$ zu $CH_3C(CH_2AsO_2)_3$...	149
9. Darstellung von $CH_3C(CH_2As)_3Cr(CO)_5$	149
10. Darstellung von $CH_3C(CH_2As)_3Co(NO)(CO)_2$	150
ZUSAMMENFASSUNG.....	151

ALLGEMEINER TEIL

=====

I. Einleitung

Das chemische Verhalten von monotertiären Organo-phosphinen gegenüber Halogenwasserstoffen wurde bereits von A. Michaelis et al.^{1,2)} unter ausschließlich präparativen Gesichtspunkten untersucht. Ein Ausbau dieses Gebietes in präparativer und spektroskopischer Hinsicht erfolgte erst in neuerer Zeit. So wurden $R_3P \cdot 2HF$ ³⁾, $R_3P \cdot 2HCl$ ^{3,4)}, $R_3P \cdot HBr$ ^{3,5)}, $R_3P \cdot HJ$ ²⁻⁵⁾, $R_2(C_2H_5)P \cdot HCl$ ⁶⁾, $R(C_2H_5)_2P \cdot HCl$ ²⁾, $R(C_2H_5)_2P \cdot HJ$ ²⁾, $(C_2H_5)_3P \cdot 2HF$ ³⁾ und $(C_2H_5)_3P \cdot HX$ ($X = Cl, Br, J$)³⁾ ($R = C_6H_5$) beschrieben und auf Grund IR-spektroskopischer Daten und Leitfähigkeitsmessungen die erhaltenen Addukte der Phosphine allgemein als Phosphoniumsalze $[R_3PH]X$ ($R = \text{org. Rest}$,

1) A. Michaelis, Liebigs Ann. Chem. 181, 265 (1876).

2) A. Michaelis und R. v. Soden, Liebigs Ann. Chem. 229, 295 (1885).

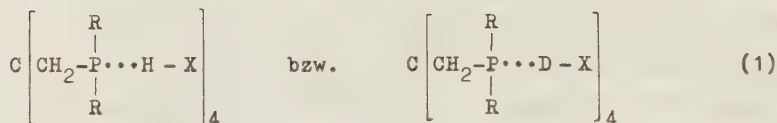
3) M. van den Akker und F. Jellinek, Recueil Trav. Chim. Pays-Bas 86, 275 (1967).

4) J. C. Sheldon und S. Y. Tyree, J. Amer. Chem. Soc. 80, 2117 (1958).

5) A. Beveridge, G. S. Harris und D. S. Payne, J. Chem. Soc. (A) (London), 1966, 726.

6) H. Schindlbauer und E. Steininger, Mh. Chem. 92, 868 (1961).

X = Halogen) formuliert. Untersuchungen über das Reaktionsverhalten des tetratertiären Phosphins Tetrakis-(diphenylphosphinomethyl)methan ⁷⁾ gegenüber Bromwasserstoff, Jodwasserstoff ⁸⁾ sowie Deuteriumbromid und Deuteriumjodid ⁹⁾ haben jedoch ergeben, daß die erhaltenen Verbindungen nicht als Tetraphosphonium-salze, sondern vielmehr als einfache Addukte mit Wasserstoffbrückenbindungen zu formulieren sind (1).



(R = C₆H₅; X = Br, J)

In die gleiche Richtung weisen auch die ¹H-NMR-Spektren der in CDCl₃ gelösten Verbindungen ⁸⁾.

Da einerseits Halogenwasserstoff-Derivate monotertiärer und andererseits tetratertiärer Phosphine bekannt sind,

7) J. Ellermann und K. Dorn, Chem. Ber. 99, 653 (1966).

8) J. Ellermann und M. Ringel, unveröffentlichte Ergebnisse.
M. Ringel, Zulassungsarbeit zur wissenschaftlichen Prüfung für das Lehramt an Höheren Schulen in Bayern, Universität Erlangen-Nürnberg (1970).

9) J. Ellermann und M. Raitzel, unveröffentlichte Ergebnisse.
M. Raitzel, Zulassungsarbeit zur wissenschaftlichen Prüfung für das Lehramt an Höheren Schulen in Bayern, Universität Erlangen-Nürnberg (1974).

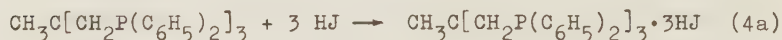
wurden in der vorliegenden Arbeit zunächst Reaktionen weiterer mono-, sowie di- und tritertiärer Phosphine gegenüber Halogenwasserstoffen untersucht.

Nachdem bei Tetrakis(diphenylphosphinomethyl)methan mit HCl keine Adduktbildung beobachtet wurde ⁸⁾, sind ganz allgemein keine Untersuchungen mit HCl, DCl, HF und DF durchgeführt worden. Die im folgenden beschriebenen Arbeiten beschränken sich daher auf das Reaktionsverhalten mono-, di- und tritertiärer Phosphine gegenüber HBr, DBr, HJ und DJ.

II. Halogenwasserstoff- und Deuteriumhalogenid-Addukte mono- und polytertiärer Phosphine

1. Präparative Ergebnisse

Zur Darstellung der Halogenwasserstoff- und Deuteriumhalogenid-Addukte läßt man die gasförmigen Halogenwasserstoffe bzw. Deuteriumhalogenide etwa 48 Stunden auf die in CH_2Cl_2 bzw. CDCl_3 gelösten mono- und polytertiären Phosphine einwirken. Sie reagieren entsprechend den Gleichungen (2) bis (4) zu den farblosen bis cremefarbenen HBr- und DBr-Addukten bzw. zu den hellgelben HJ- und DJ-Verbindungen.



Gl. (3b): X = Br, J; Gl. (4b): X = Br, J.

Überraschenderweise konnten bei den Umsetzungen von $\text{CH}_3\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ mit HJ bzw. DJ, von $[\text{CH}_2\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2]_2$ mit HBr und von $\text{CH}_3\text{C}[\text{CH}_2\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2]_3$ mit HBr nach obigem Verfahren keine eindeutig charakterisierbaren Verbindungen erhalten werden.

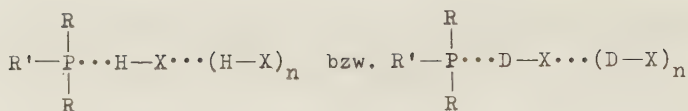
Die zu erwartenden Verbindungen $\text{CH}_3\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2 \cdot \text{HJ}$, $\text{CH}_3\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2 \cdot \text{DJ}$, $[\text{CH}_2\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2]_2 \cdot 2\text{HBr}$ und $\text{CH}_3\text{C}[\text{CH}_2\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2]_3 \cdot 3\text{HBr}$ konnten jedoch in der Zwischenzeit nach einer modifizierten Methode dargestellt werden ¹⁰⁾.

Alle Addukte sind sehr hydrolyseempfindlich und verhältnismäßig instabil. So konnte bei $\text{CH}_3\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2 \cdot \text{HJ}$ beobachtet werden, wie die hellgelbe, kristalline Verbindung im Hochvakuum bei 20° C innerhalb 5 Minuten unter HJ-Abspaltung in die farblose, ölige Ausgangsverbindung $\text{CH}_3\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ übergeht.

Wäscht man die kristallin anfallenden Addukte mit Petroläther und trocknet nur kurz im Vakuum, so zeigen die Analysenergebnisse, daß die Verbindungen in der Regel mehr als ein Mol HX bzw. DX pro tertiärer Phosphingruppe enthalten. Nach Lösen in CH_2Cl_2 und Fällern mit Benzol entsprechen die Analysenwerte den Erwartungen für die Stöchiometrien $\text{CH}_3\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2 \cdot \text{HBr}$ bzw. $\text{CH}_3\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2 \cdot \text{DBr}$, Diphos·2HJ bzw. Diphos·2DX und Triphos·3HJ bzw. Triphos·3DX (Diphos = $[\text{CH}_2\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2]_2$; Triphos = $\text{CH}_3\text{C}[\text{CH}_2\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2]_3$; X = Br, J).

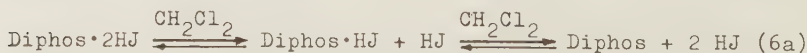
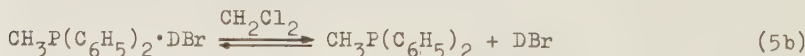
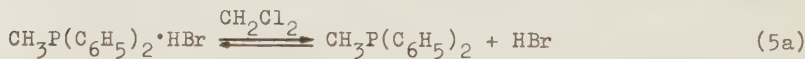
Somit hängt es mehr oder weniger vom Aufarbeitungsverfahren und in gewissem Grade auch vom Zufall ab, ob die stöchiometrischen Verhältnisse exakt erreicht werden, was mit der zu geringen Basizität der untersuchten Phosphine erklärt werden kann. Insgesamt dürften Addukte mit folgenden Gruppierungen vorliegen:

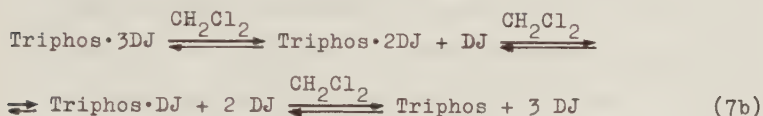
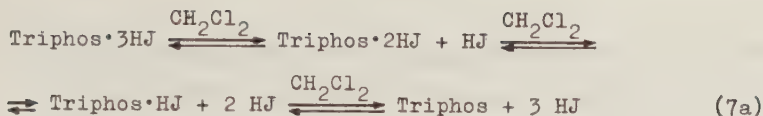
10) K. Wojak, Diplomarbeit, Universität Erlangen-Nürnberg, 1976.



$\text{R}' = \text{Alkylrest}; \text{R} = \text{C}_6\text{H}_5; \text{X} = \text{Br}, \text{J}; n \geq 0$

Die osmometrischen Bestimmungen der relativen Molekülmassen in Methylenchlorid ergeben für $\text{CH}_3\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2 \cdot \text{HBr}$ und $\text{CH}_3\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2 \cdot \text{DBr}$ Werte, die nur knapp unter den berechneten relativen Molekülmassen liegen. Für $\text{Diphos} \cdot 2\text{DBr}$, $\text{Diphos} \cdot 2\text{HJ}$ und $\text{Diphos} \cdot 2\text{DJ}$ beobachtet man dagegen schon deutliche Abweichungen zu niedrigeren Werten. Ganz erheblich weichen die Werte für $\text{Triphos} \cdot 3\text{HJ}$ und $\text{Triphos} \cdot 3\text{DJ}$ von den berechneten relativen Molekülmassen ab; die Meßwerte liegen bei etwa einem Drittel der theoretischen Erwartungen. Diese niedrigen Werte können mit der Bildung von Phosponiumsalzen entsprechend $\left[\begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{PR}_2\text{H}^+ \\ | \\ \text{CH}_2-\text{PR}_2\text{H}^+ \end{array} \right]^{2+} 2\text{X}^-$ und $\text{CH}_3\text{C}[\text{CH}_2\text{PR}_2\text{H}]_3^{3+} 3\text{X}^-$ nicht erklärt werden, da die Verbindungen praktisch keine Leitfähigkeiten zeigen. Man muß daher annehmen, daß die Addukte in Lösung instabil sind und zumindest teilweise wieder in ihre Ausgangskomponenten zerfallen.





X = Br, J.

Die "Stabilität" der Addukte nimmt von $\text{CH}_3\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$.
 .(HX bzw. DX) über $\text{Diphos} \cdot 2(\text{HX} \text{ bzw. } \text{DX})$ nach
 $\text{Triphos} \cdot 3(\text{HX} \text{ bzw. } \text{DX})$ (X = Br, J) ab. Allgemein sind die
 Addukte nur aus Lösungsmitteln erhältlich, die mit HX bzw.
 DX gesättigt sind.

2. IR-Spektren

Wegen des Zerfalls der Produkte in organischen Solven-
 tien konnten von allen Verbindungen keinerlei Lösungsspek-
 tren aufgenommen werden. Es waren lediglich infrarotspektros-
 kopische Untersuchungen möglich, und die mußten sich auch
 ausschließlich auf Festkörperspektren beschränken (Tabelle 1).

Alle untersuchten Addukte haben Banden starker Intensi-
 tät im Bereich zwischen 1112 cm^{-1} und 1120 cm^{-1} [$\nu_1(\text{P-C}_6\text{H}_5)$]
 und Banden mittlerer Intensität bei 720 cm^{-1} [$\nu_2(\text{P-C}_6\text{H}_5)$],
 die in ihrer Lage charakteristisch für vierbindigen Phosphor
 sind ¹¹⁾.

11) J. Ellermann und D. Schirmacher, Chem. Ber. 100, 2220
 (1967).

Für die $\nu(\text{P}\cdots\text{H}\cdots\text{X})$ -Brücken-Valenzschwingungen sind breite Absorptionen schwacher bis mittlerer Intensität bei ca. 2200 cm^{-1} zu erwarten ³⁾. Ihre Zuordnung ist bei den vorliegenden Addukten schwierig (Tab. 1), da im Bereich von 2200 cm^{-1} auch der relativ intensive Oberton der $\nu_1(\text{P-C}_6\text{H}_5)$ auftritt. Verschiedentlich konnten die $\nu(\text{P}\cdots\text{H}\cdots\text{X})$ -Schwingungen nicht beobachtet werden. Deutlich besser sind bei den Deuteroverbindungen die $(\text{P}\cdots\text{D}\cdots\text{X})$ -Valenzschwingungen aufzufinden. Sie werden allgemein als breite Banden schwacher bis mittlerer Intensität zwischen 1700 und 1600 cm^{-1} beobachtet (Tab. 1). Aus der Breite und Lage der $(\text{P}\cdots\text{H}\cdots\text{X})$ - bzw. $(\text{P}\cdots\text{D}\cdots\text{X})$ -Valenzschwingungsbanden kann ebenfalls auf das Vorliegen von Addukten geschlossen werden.

Am besten lassen sich die HX- und DX-Addukte an Hand ihrer Deformationsschwingungen δ , $\nu(\text{P}\cdots\text{H}\cdots\text{X})$ bzw. δ , $\nu(\text{P}\cdots\text{D}\cdots\text{X})$ charakterisieren. Im ersten Falle beobachtet man zwei Banden mittlerer Intensität zwischen 975 und 915 cm^{-1} . Bei den Deuteroverbindungen sind diese nach $650 - 580\text{ cm}^{-1}$ verschoben. Sie treten bei den Deuteroverbindungen allgemein mit etwas schwächeren Intensitäten auf, außerdem beobachtet man bei einigen Deuteroverbindungen einen gewissen H-D-Austausch. Dieser H-D-Austausch kann einerseits schon bei der Aufbereitung der Verbindungen erfolgen, da es aus Preisgründen (die Kosten hätten sich auf ca. 30.000.-- DM belaufen) nicht immer möglich war, sie aus perdeuterierten Solventien umzukristallisieren. Auch Spuren

TABELLE 1

Charakteristische IR-Absorptionen der Addukte mono- und polytertiärer Phosphine mit HBr, DBr,

HJ und DJ (fest in KBr, Angaben in cm^{-1})

Verbindung ($R = C_6H_5$)	CH_3PR_2 •HBr	CH_3PR_2 •DBr	Diphos •2DBr	Diphos •2HJ	Diphos •2DJ	Triphos •3DBr	Triphos •3HJ	Triphos •3DJ
$2\nu_1(P-C_6H_5) +$			2200 m		2200 m	2200 Sch	2220 m, Sch	2210 m, b
$\nu(P \cdots H \cdots X)$						2160 m*	2150 m-st	
$\nu(P \cdots D \cdots X)$		1620 ss, b	1720 s-m, b		1695 s-m, b	1625 s-m, b		1625 s-m, b
$\nu_1(P-C_6H_5)$	1127 m-st	1125 m	1120 st	1117 st	1112 st	1118 sst	1115 sst	1114 sst
	1117 st	1110 m						
$\delta, \nu(P \cdots H \cdots X)$	957 st		938 s-m			975 m*	970 m	965 s-m*
	930 m-st		880 s-m			935 m-st*	928 m	915 m*
$\nu_2(P-C_6H_5)$	725 st	718 s-m	740 st] 722 Sch	722 m-st	721 m	720 m	740 m	732 sst
$\delta, \nu(P \cdots D \cdots X)$		645 s	648 s-m		641 m	655 s-m		646 m
					581 s-m			

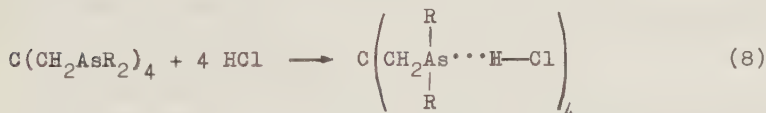
sst = sehr stark, st = stark, m = mittel, s = schwach, ss = sehr schwach, Sch = Schulter,

b = breit; *) teilweiser D/H-Austausch, vermutlich durch Spuren H_2O im KBr.

H₂O, die im Einbettungsmaterial Kaliumbromid immer enthalten sind, können solchen H-D-Austausch bewirken, so daß man bei den Deuteroverbindungen verschiedentlich auch die Absorptionen der entsprechenden Halogenwasserstoff-Addukte fand.

III. Reaktionen mono- und polytertiärer Arsine mit Brom- und Jodwasserstoff; Spaltung von Arsen-Phenyl-Bindungen

Im Anschluß an die Untersuchungen über das Reaktionsverhalten mono- und polytertiärer Phosphine gegenüber Brom- und Jodwasserstoff erschien es von Interesse, die entsprechenden Reaktionen mit mono- und polytertiären Arsinen durchzuführen. Bereits früher wurde nämlich beobachtet, daß das tetratertiäre Arsin $C[CH_2As(C_6H_5)_2]_4$ ¹²⁾ in nichtwässrigen Systemen, wie $CDCl_3$, CH_2Cl_2 und Benzol, mit gasförmigem oder verflüssigtem Chlorwasserstoff das Addukt $C[CH_2AsR_2 \cdot HCl]_4$ ($R = C_6H_5$) bildet ¹³⁾ (Gleichung 8).



$R = C_6H_5$.

Mit Brom- bzw. Jodwasserstoff setzt sich $C[CH_2As(C_6H_5)_2]_4$ jedoch, bei analogen Reaktionsbedingungen, unter selektiver Spaltung der Arsen-Phenyl-Bindungen entsprechend Gleichung (9) um.

12) J. Ellermann und K. Dorn, Chem. Ber. 100, 1230 (1967).

13) J. Ellermann und H. Schödel, unveröffentlichte Ergebnisse; H. Schödel, Zulassungsarbeit zur wissenschaftlichen Prüfung für das Lehramt an Höheren Schulen in Bayern, Universität Erlangen-Nürnberg (1971).



X = Br, J.

Allerdings verläuft die Spaltungsreaktion mit Bromwasserstoff bei kurzen Reaktionszeiten (ca. 7 Tage!) nicht quantitativ; man erhält immer phenylgruppenhaltige Produkte (massenspektroskopischer Beweis) ⁹⁾.

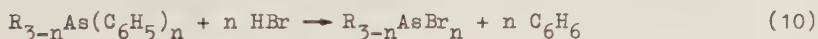
Über Spaltungen von Arsen-Aromaten-Bindungen mit HBr und HJ wurde zwar verschiedentlich schon berichtet ¹⁴⁾, jedoch wurden diese Untersuchungen im allgemeinen in wässrigen Systemen, d.h. mit Brom- bzw. Jodwasserstoffsäure, und unter relativ drastischen Bedingungen (siedende Halogenwasserstoffsäure) durchgeführt. Hierbei ist dann nicht nur die Spaltung von aromatischen (As-C)-, sondern auch von aliphatischen (As-C)-Bindungen möglich ¹⁵⁾. Im Hinblick auf die allgemeine Bedeutung der selektiven Spaltung von Arsen-Aromaten-Bindungen wurde daher das chemische Verhalten von mono- und polytertiären Phenyl-alkyl-arsinen gegenüber Brom- und Jodwasserstoff in nichtwässrigen Systemen bei milden Reaktionsbedingungen untersucht.

14) W. R. Cullen, Advan. Organometal. Chem. 4, 176 (1966) und die dort zit. Lit..

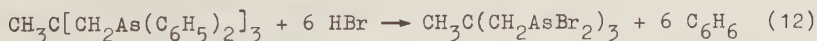
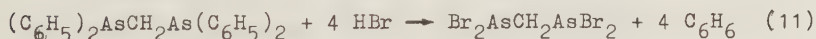
15) E. R. H. Jones und F. G. Mann, J. Chem. Soc. (London) 1955, 401.

1. Umsetzungen von mono- und polytertiären Arsinen mit
Bromwasserstoff zu Alkyl-brom-arsinen

Mono-, di-, tri- und tetratertiäre Arsine, die Arsen-Phenyl-Bindungen enthalten, wurden in Methylenchlorid ca. 5 Monate bei Raumtemperatur im Einschlußrohr mit verflüssigtem Bromwasserstoff umgesetzt. Unter Eliminierung von Benzol entstehen gemäß den Gleichungen (10) bis (12) die farblosen mono-, di- und tritertiären Alkyl-brom-arsine. Bei kürzeren Reaktionszeiten erhält man Gemische, die neben den Alkyl-brom-arsinen noch phenylgruppenhaltige Produkte beigemengt enthalten.



$n = 2$, $R = CH_3$, C_2H_5 ; $n = 3$.



Die Alkyl-brom-arsine sind mit den Ausgangsverbindungen in Tabelle 2 aufgeführt. Die bereits in der Literatur beschriebenen (vgl. Tab. 2), bisher auf andere Weise dargestellten Verbindungen $AsBr_3$, CH_3AsBr_2 und $C_2H_5AsBr_2$ konnten durch Destillation gereinigt werden, $CH_2(AsBr_2)_2$ wurde sublimiert. Das erstmals dargestellte $CH_3C(CH_2AsBr_2)_3$ fiel analysenrein als farblose Substanz beim Einengen und Abkühlen der Reaktionslösung an.

TABELLE 2

Ausgangsverbindung	Lit.	Reaktionsprodukt	Lit.
$\text{As}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$	16	AsBr_3	17
$\text{CH}_3\text{As}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$	18	CH_3AsBr_2	19
$\text{C}_2\text{H}_5\text{As}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$	20	$\text{C}_2\text{H}_5\text{AsBr}_2$	21
$\text{CH}_2[\text{As}(\text{C}_6\text{H}_5)_2]_2$	22	$\text{CH}_2(\text{AsBr}_2)_2$	23
$\text{CH}_3\text{C}[\text{CH}_2\text{As}(\text{C}_6\text{H}_5)_2]_3$	24, 25	$\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{AsBr}_2)_3$	1, 1, 1-Tris(dibromarsinomethyl)äthan
$\text{C}[\text{CH}_2\text{As}(\text{C}_6\text{H}_5)_2]_4$	12	verschiedene Zersetzungsprodukte, u.a. $\text{C}(\text{CH}_2\text{Br})_4$, AsBr_3 massenspektrometrisch nachgewiesen.	

Die Umsetzung von Tetrakis(diphenylarsinomethyl)methan mit Bromwasserstoff ergab unter gleichen Bedingungen nicht das erwartete $C(CH_2AsBr_2)_4$; im dunkel gefärbten Reaktionsprodukt konnte massenspektrometrisch u.a. $AsBr_3$ und $C(CH_2Br)_4$ nachgewiesen werden. Es wurde nicht weiter charakterisiert.

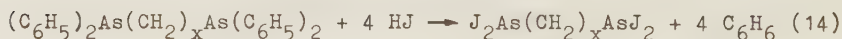
-
- 16) Org. Synth. Coll. Vol. I (1932) 551.
 - 17) Anorganikum, 2. Auflage, S. 681, VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften Berlin 1968.
 - 18) W. Steinkopf und G. Schwen, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 54, 1381 (1921).
 - 19) G. P. van der Kelen und M. A. Hermann, Bull. Soc. Chim. Belges 65, 350 (1956).
 - 20) W. Steinkopf, H. Donat und P. Jaeger, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 55, 2610 (1922).
 - 21) L. Maier, D. Seyferth, F. G. A. Stone und E. G. Rochow, J. Amer. Chem. Soc. 79, 5884 (1957); CA 52, 6167 (1958).
 - 22) A. I. Titov und B. B. Levin, Sbornik Statei Obshei Khim. 2, 1478 (1953); CA 49, 4504 (1955).
 - 23) A. I. Titov und B. B. Levin, Sbornik Statei Obshei Khim. 2, 1469 (1953); CA 49, 4504 (1955).
 - 24) P. K. Maples, M. Green und F. G. A. Stone, J.C.S. Dalton 1973, 388.
 - 25) S. Midollini und F. Cecconi, J.C.S. Dalton 1973, 681.

2. Umsetzungen von mono- und polytertiären Arsinen mit Jodwasserstoff zu Alkyl-jod-arsinen

Setzt man die mono-, di-, tri- und tetratertiären Phenyl-alkyl-arsine mit Jodwasserstoff in CH_2Cl_2 oder Benzol bei Temperaturen unterhalb 20°C um ²⁶⁾, so entstehen unter Eliminierung von Benzol innerhalb 24 Stunden gemäß den Gleichungen (13) bis (16) die entsprechenden mono-, di-, tri- und tetratertiären Alkyl-jod-arsine. Sekundäre Arsine reagieren mit Jodwasserstoff unter gleichzeitiger Wasserstoffentwicklung [Gl. (17)]. Die Alkyl-jod-arsine sind zusammen mit den Ausgangsverbindungen in Tabelle 3



$n = 1 : \text{R} = \text{CH}_3$; $n = 2 : \text{R} = \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5$; $n = 3$.



$x = 1, 2$



26) J. Ellermann, H. Schössner, A. Haag und H. Schödel, J. Organometal. Chem. 65, 33 (1974).

TABELLE 3

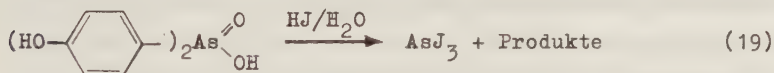
Ausgangsverbindung	Lit.	Reaktionsprodukt	Lit.	Farbe
$(\text{CH}_3)_2\text{AsC}_6\text{H}_5$	27	$(\text{CH}_3)_2\text{AsJ}$	28	rot-braun
$\text{CH}_3\text{As}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$	18	CH_3AsJ_2	29	gelborange
$\text{C}_2\text{H}_5\text{As}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$	20	$\text{C}_2\text{H}_5\text{AsJ}_2$	30	gelb
$\text{As}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$	16	AsJ_3	31	orange
$\text{CH}_2[\text{As}(\text{C}_6\text{H}_5)_2]_2$	22	$\text{CH}_2(\text{AsJ}_2)_2$		gelborange
$[\text{CH}_2\text{As}(\text{C}_6\text{H}_5)_2]_2$	32	$(\text{CH}_2\text{AsJ}_2)_2$	15	orangebraun
$\text{CH}_3\text{C}[\text{CH}_2\text{As}(\text{C}_6\text{H}_5)_2]_3$	24, 25	$\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{AsJ}_2)_3$		gelb
$\text{C}[\text{CH}_2\text{As}(\text{C}_6\text{H}_5)_2]_4$	12	$\text{C}(\text{CH}_2\text{AsJ}_2)_4$		gelborange
		Dimethyl-jod-arsin		
		Methyl-dijod-arsin		
		Äthyl-dijod-arsin		
		Trijodarsin		
		Bis(dijodarsino)methan		
		1,2-Bis(dijodarsino)äthan		
		1,1,1-Tris(dijodarsinomethyl)äthan		
		Tetrakis(dijodarsinomethyl)methan		

aufgeführt. Die tiefgelben bis orangeroten Alkyl-jod-arsine $(\text{CH}_3)_2\text{AsJ}$, CH_3AsJ_2 und $\text{C}_2\text{H}_5\text{AsJ}_2$ sind bei Raumtemperatur flüssig. Im Gegensatz zu AsJ_3 , das entsprechend Gleichung (13) in Form orangefarbener Blättchen anfällt, kristallisieren die polytertiären Alkyl-jod-arsine $\text{CH}_2(\text{AsJ}_2)_2$, $(\text{CH}_2\text{AsJ}_2)_2$, $\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{AsJ}_2)_3$ und $\text{C}(\text{CH}_2\text{AsJ}_2)_4$ aus den Reaktionslösungen als gelbe bis orangebraune Nadeln. In feiner Verteilung sind die zuletzt genannten Verbindungen gelb. Ganz allgemein weisen die polytertiären Organo-jod-arsine in organischen Lösungsmitteln nur eine sehr geringe Löslichkeit auf und unterscheiden sich hierin von den monotertiären Organo-jod-arsinen, die nahezu in allen organischen Lösungsmitteln gut löslich sind. Lediglich in Dimethylsulfoxid sind die polytertiären Jodarsine gut löslich; allerdings entstehen hierbei, wie Leitfähigkeitsmessungen zeigen, ionogene Derivate.

-
- 27) W. Steinkopf und G. Schwen, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 54, 1447 (1921).
- 28) H. Gilman und S. Avakian, J. Amer. Chem. Soc. 76, 4031 (1954).
- 29) A. Baeyer, Liebigs Ann. Chem. 107, 285 (1858).
- 30) W. Steinkopf und G. Schwen, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 54, 1463 (1921).
- 31) W. Biltz und A. Sapper, Z. Anorg. Allg. Chem. 203, 277 (1932).
- 32) W. Hewertson und H. R. Watson, J. Chem. Soc. (London) 1962, 1490.

3. Reaktionsmechanismus der Arsen-Aromaten-Spaltung mit Halogenwasserstoffen

Bemerkenswert erscheint, daß metallkoordiniertes Triphenylarsin, wie im Falle von $\text{Mo(CO)}_5\text{As(C}_6\text{H}_5)_3$ untersucht, nicht durch Jodwasserstoff, entsprechend Gleichung (18) gespalten wird. Dagegen setzen sich Arsen(V)-Aromaten-Verbindungen, allerdings mit siedender Jodwasserstoffsäure, unter Spaltung der Arsen-Aromaten-Bindungen um [Gleichung (19)] ³³⁾.

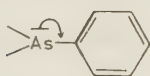


Angaben über weitere Reaktionsprodukte dieser Umsetzung (19) fehlen leider in der Literatur ³³⁾. Es darf jedoch nicht zwangsläufig angenommen werden, daß neben AsJ_3 nur noch Phenol entsteht. Nach früheren Arbeiten erhält man bei der Verwendung siedender wässriger Jodwasserstoffsäure neben anderen Produkten auch durch Jod substituierte Aromaten ³⁴⁾. Es wird daher angenommen, daß der Angriff von

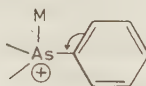
33) F. F. Blicke, J. F. Oneto und G. L. Webster, J. Amer. Chem. Soc. 59, 925 (1937).

34) M. A. Philipps, J. Chem. Soc. (London) 1930, 2400.

HBr bzw. HJ immer am α -C-Atom der Aromaten einsetzt und nicht das Vorhandensein eines freien Elektronenpaares am Arsen Voraussetzung für die Umsetzung mit HBr bzw. HJ ist. Allerdings wirkt sich das Vorhandensein eines freien Elektronenpaares auf den Reaktionsablauf anscheinend sehr günstig aus (Reaktionen bereits bei milden Bedingungen), da entsprechend (a) das α -C-Atom relativ elektronenreich



(a)



(b)

wird. Ein elektrophiler Angriff bleibt jedoch aus, wenn das Arsen an ein Metall koordiniert ist und das α -C-Atom entsprechend (b) elektronenarm ist.

Insgesamt läßt sich feststellen, daß unterhalb 20° C und in absolut wasserfreien Systemen durch HJ nur die Arsen-Phenyl-Bindungen gespalten werden. Bei Gegenwart von Feuchtigkeit ist jedoch die Spaltung sämtlicher (As-C)-Bindungen möglich.

4. Diskussion der Massenspektren

Insgesamt wurden bisher nur wenige tertiäre Organoarsenverbindungen massenspektrometrisch untersucht ³⁵⁻⁴²). Da bei dem hohen Brom- und Jodgehalt der Organo-halogenarsine die genaue elementaranalytische Bestimmung des Kohlenstoffs (niedrige C-Gehalte) manchmal nur schwer möglich ist, wurden diese Verbindungen speziell auch durch ihre Massenspektren charakterisiert.

4.1. Massenspektren der Alkyl-brom-arsine

Die Massenspektren der untersuchten Alkyl-brom-arsine sind in den Tabellen 4 - 7 zusammengestellt. Zur genaueren

-
- 35) K. Henrick, M. Mickiewicz, N. Roberts, E. Shewchuk und B. S. Wild, Aust. J. Chem. 28, 1473 (1975).
- 36) D. E. Bublitz und A. W. Baker, J. Organometal. Chem. 9, 383 (1967).
- 37) R. Colton und Q. N. Porter, Aust. J. Chem. 21, 2215 (1968).
- 38) H. G. Metzger und R. D. Feltham, Inorg. Chem. 10, 951 (1971).
- 39) R. D. Feltham und H. G. Metzger, J. Organometal. Chem. 33, 347 (1971).
- 40) A. Tschach und V. Kiesel, J. Prakt. Chem. 313, 259 (1971).
- 41) R. B. King und T. F. Korenowski, Org. Mass Spectrom. 5, 939 (1971).
- 42) J. C. Tou und C. S. Wang, J. Organometal. Chem. 34, 141 (1972) und die dort zit. Lit..

Ermittlung der Intensitätswerte wurden abweichend von den üblichen Gepflogenheiten die Einzelintensitäten der Linien innerhalb eines Ionenclusters summiert und die Werte dieser Summen zum Vergleich der Intensitäten herangezogen. Die Figuren 1 - 3 zeigen die Fragmentierungsverläufe von $C_2H_5AsBr_2$, $CH_2(AsBr_2)_2$ und $CH_3C(CH_2AsBr_2)_3$. Die dort angegebenen Fragmentierungsschritte folgen aus der bei diesen Verbindungen leicht ableitbaren Elementarzusammensetzung der Ionen (Reinelement As, typische Isotopenmuster der bromhaltigen Fragmente, geringe Zahl von C- und H-Atomen, die praktisch keine andere Kombination bei der Auswertung der Isotopenpeaks zulassen) und aus dem Vorhandensein metastabiler Übergänge.

Die Alkyl-brom-arsine lassen sich schon bei niedrigen Temperaturen ($20^\circ C$) im Direktreinlaß unzersetzt verdampfen - lediglich beim $CH_3C(CH_2AsBr_2)_3$ sind Temperaturen von $150^\circ C$ nötig - und man beobachtet bei allen Verbindungen das Molekülion.

Interessant erscheinen die im Massenspektrum von $CH_3C(CH_2AsBr_2)_3$ auftretenden Fragmente m/e 373/375, 294 und 279 (Tab. 7), die Cyclotriarsan-Strukturen (Fig. 3) besitzen dürften.

TABELLE 4

Massenspektrum von AsBr_3 und CH_3AsBr_2 (Schlüsselionen)
(Direkteinlaß 20°C , Quellentemperatur 200°C)

AsBr_3			CH_3AsBr_2		
Ion	m/e	rel.Int.	Ion	m/e	Int.
AsBr_3^+	312/314/316/318	71	$\text{CH}_3\text{AsBr}_2^+$	248/250/252	62
AsBr_2^+	233/235/237	100	AsBr_2^+	233/235/237	77
AsBr^+	154/156	18	CH_3AsBr^+	169/171	69
As^+	75	12	HBr^+	80/82	100
			Br^+	79/81	54

TABELLE 5

Massenspektrum von $\text{C}_2\text{H}_5\text{AsBr}_2$ (Schlüsselionen)
(Direkteinlaß 20°C , Quellentemperatur 165°C)

Ion	m/e	rel.Int.	Ion	m/e	rel.Int.
$\text{C}_2\text{H}_5\text{AsBr}_2^+$	262/264/266	69	HAsBr^+	155/157	30
HAsBr_2^+	234/236/238	35	AsBr^+	154/156	100
AsBr_2^+	233/235/237	35	$\text{C}_2\text{H}_5\text{As}^+$	104	17
$\text{C}_2\text{H}_5\text{AsBr}^+$	183/185	4	As^+	75	39
$\text{C}_2\text{H}_4\text{AsBr}^+$	182/184	30			

Metastabile Übergänge:

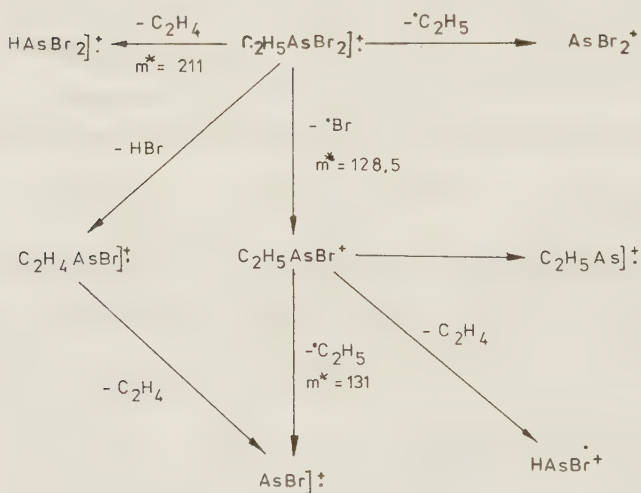
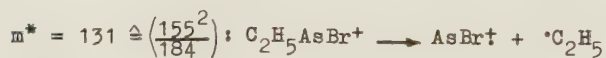
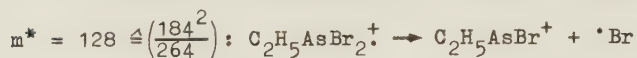
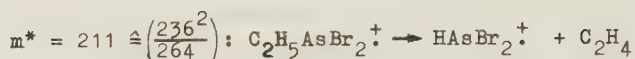


Fig. 1: Fragmentierungsschema von $\text{C}_2\text{H}_5\text{AsBr}_2$

TABELLE 6

Massenspektrum von $\text{CH}_2(\text{AsBr}_2)_2$ (Schlüsselionen)
(Direkteinlaß 20°C , Quelltemperatur $\sim 165^\circ \text{C}$)

Ion	m/e	rel. Int.
$\text{CH}_2(\text{AsBr}_2)_2^+$	480/482/484/486/488	12
$\text{CH}_2\text{As}_2\text{Br}_3^+$	401/403/405/407	40
$\text{CH}_2\text{As}_2\text{Br}_2^+$	322/324/326	19
$\text{CH}_2\text{AsBr}_2^+$	247/249/251	100
$\text{CH}_2\text{As}_2\text{Br}^+$	243/245	31
AsBr_2^+	233/235/237	50
CH_2AsBr^+	168/170	19
CHAs_2^+	163	18
AsBr^+	154/156	22

Metastabiler Übergang:

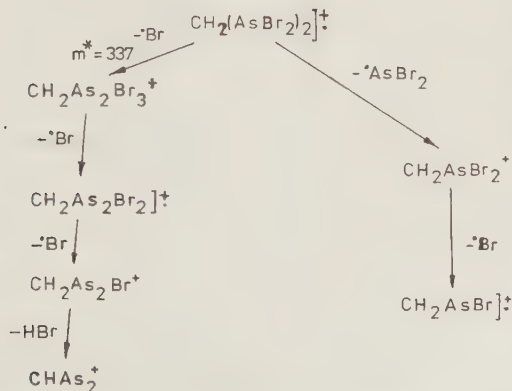


Fig. 2: Fragmentierungsschema von $\text{CH}_2(\text{AsBr}_2)_2$

TABELLE 7

Massenspektrum von $\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{AsBr}_2)_3$ (Schlüsselionen)
(Direkteinlaß 150°C , Quellentemperatur $\sim 145^\circ\text{C}$)

Ion	m/e	rel.Int.
$\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{AsBr}_2)_3^+$	768/770/772/774/776/778/780	1
$\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{As})_3\text{Br}_5^+$	689/691/693/695/697/699	14
$\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{As})_3\text{Br}_4^+$	610/612/614/616/618	1
$\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{AsBr})_3^+$	531/533/535/537	25
$\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{As})_3\text{Br}_2^+$	452/454/456	12
$\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{As})_3\text{Br}^+$	373/375	26
$\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{As})_3^+$	294	25
$\text{C}(\text{CH}_2\text{As})_3^+$	279	5
CH_2As_3^+	239	5
AsBr_2^+	233/235/237	22
As_3^+	225	18
$\text{C}_5\text{H}_9\text{AsBr}^+$	223/225	32
CHAs_2^+	163	6
$\text{C}_5\text{H}_9\text{As}^+$	144	25
$\text{C}_5\text{H}_8\text{As}^+$	143	100
$\text{C}_4\text{H}_6\text{As}^+$	129	30

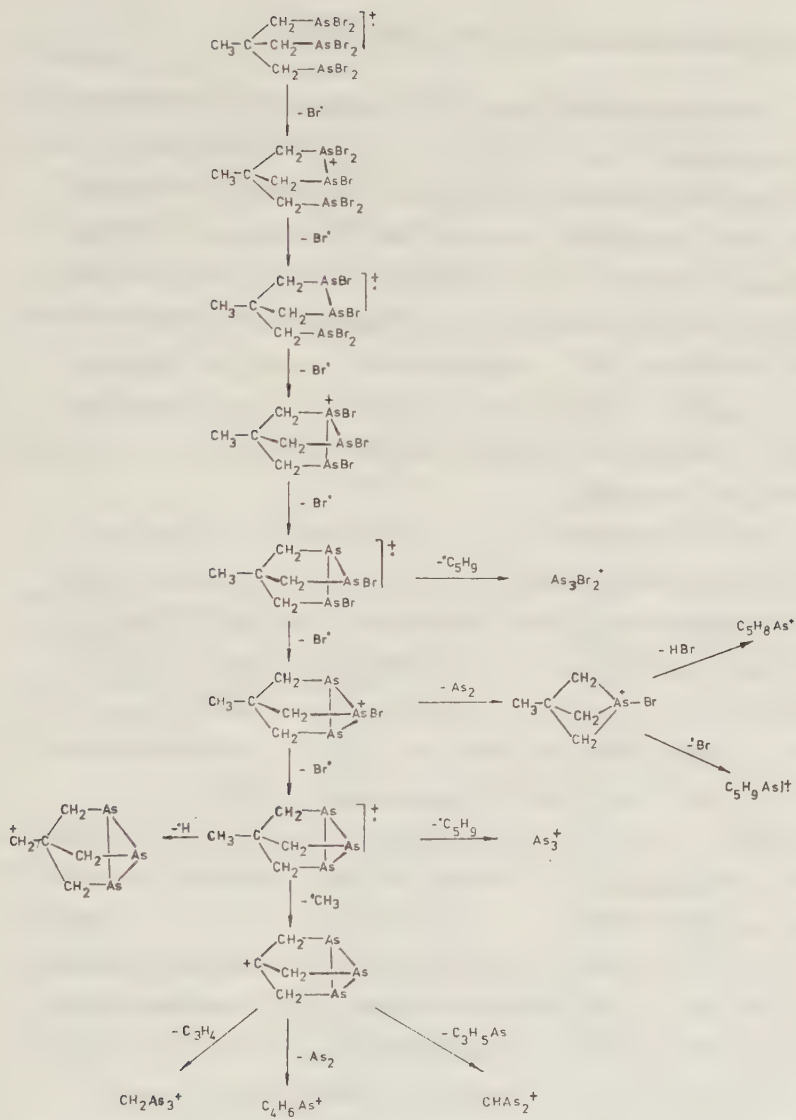


Fig. 3: Fragmentierungsschema von $\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{AsBr}_2)_3$

4.2. Massenspektren der Alkyl-jod-arsine

Die Massenspektren der Alkyl-jod-arsine sind in Tabelle 8 zusammengestellt. Die Figuren 4 - 8 zeigen charakteristische Fragmentierungsverläufe der interessantesten Verbindungen. Die dort angegebenen Strukturen der Fragmentionen und die Fragmentierungsschritte folgen aus der bei diesen Verbindungen leicht ableitbaren Elementarzusammensetzung der Ionen (Reinelemente: As, J. Geringe Anzahl von C- und H-Atomen, die praktisch keine andere Kombination bei der Auswertung der Isotopenpeaks zulassen.) und aus dem Vorhandensein metastabiler Übergänge.

Während sich generell die Alkyl-jod-arsine schon bei niedrigen Temperaturen ($10 - 40^{\circ} \text{C}$) im Direkteinlaß unzer setzt verdampfen lassen, wandeln sich speziell CH_3AsJ_2 und $\text{C}_2\text{H}_5\text{AsJ}_2$ im Hochtemperatureinlaßsystem des Massenspektrometers (150°C) vor der Ionisierung unter Eliminierung von Jod in bemerkenswerter Weise um (Tab. 8). Im einzelnen entstehen bevorzugt folgende Cycloarsane: $(\text{AsCH}_3)_3$ und $(\text{AsC}_2\text{H}_5)_3$, $(\text{AsC}_2\text{H}_5)_4$, $\text{As}_3(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{CH}_3$, $\text{As}_4(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{CH}_3$. Offenbar ist thermisch die Bildung von As-As-Bindungen das vorherrschende Prinzip.

Bei $\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{AsJ}_2)_3$ und $\text{C}(\text{CH}_2\text{AsJ}_2)_4$ (siehe Fig. 7 und 8) werden zwar die Molekülionen selbst nicht beobachtet, aber die ersten sichtbaren Fragmentionen m/e 675 $[\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{AsJ}_2)_3 - 3 \text{J}]$ und m/e 876 $[\text{C}(\text{CH}_2\text{AsJ}_2)_4 - 4 \text{J}]$ zerfallen vorwiegend zu analogen tricyclischen Bruchstücken m/e 421, 294, 279 (siehe Fig. 7) bzw. m/e 420, 293 und 279 (siehe Fig. 8).

TABELLE 8

Massenspektren der Alkyl-jod-arsine (Schlüsselionen)

	Ion	m/e	rel.Int.
$(\text{CH}_3)_2\text{AsJ}$	$(\text{CH}_3)_2\text{AsJ}^+$	232	10
Direkteinlaß 10°C ;	$(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{AsJ}^+$	231	100
Quellentemp. $\sim 150^\circ \text{C}$	CH_3AsJ^+	217	53
	J^+	127	25
	$(\text{CH}_3)_2\text{As}^+$	105	61
	$\text{CH}_2=\text{As}=\text{CH}_2^+$	103	28
	CH_3As^+	90	25
	CH_2As^+	89	29
CH_3AsJ_2	$\text{CH}_3\text{AsJ}_2^+$	344	16
Direkteinlaß 12°C ;	AsJ_2^+	329	27
Quellentemp. $\sim 150^\circ \text{C}$	CH_3AsJ^+	217	100
	AsJ^+	202	3
	CH_3J^+	142	3
	J^+	127	3
	CH_3As^+	90	3
CH_3AsJ_2	$(\text{CH}_3\text{As})_3^+$	270	100
Hochtemperatureinlaß	$(\text{CH}_3)_2\text{As}_3^+$	255	82
150°C ;	CH_3As_3^+	240	4
Quellen-	$(\text{CH}_3)_2\text{AsJ}^+$	232	26
temp. $\sim 150^\circ \text{C}$	As_3^+	225	36
	CH_3AsJ^+	217	17
	CH_3As_2^+	165	24
	As_2^+	150	19

TABELLE 8 (Fortsetzung)

	Ion	m/e	rel.Int.
$C_2H_5AsJ_2$	$C_2H_5AsJ_2^+$	358	100
Direkteinlaß $12^\circ C$;	$CH_3CH=AsJ_2^+$	357	50
Quellentemp. $\sim 150^\circ C$	$HAsJ_2^+$	330	19
	AsJ_2^+	329	48
	$C_2H_5AsJ^+$	231	66
	$HAsJ^+$	203	47
	AsJ^+	202	65
	J^+	127	26
	As^+	75	13
$C_2H_5AsJ_2$	$(C_2H_5As)_4^+$	416	1
Hochtemperatureinlaß	$CH_3(C_2H_5)_3As_4^+$	402	1
$150^\circ C$; Quellentemp.	$(C_2H_5)_3As_4^+$	387	1
$\sim 150^\circ C$	$(C_2H_5)_2CH_3As_4^+$	373	<1
	$(C_2H_5)_2As_4^+$	358	<1
	$C_2H_5As_4^+$	329	<1
	$(C_2H_5As)_3^+$	312	69
	As_4^+	300	9
	$CH_3(C_2H_5)_2As_3^+$	298	65
	$H(C_2H_5)_2As_3^+$	284	25
	$(C_2H_5)_2As_3^+$	283	100
	$CH_3(C_2H_5)As_3^+$	269	60
	$H(C_2H_5)As_3^+$	255	35
	$C_2H_5As_3^+$	254	3
	$H(CH_3)As_3^+$	241	15
	$As_3H_2^+$	227	4
	As_3H^+	226	8
	As_3^+	225	95

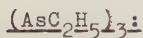
TABELLE 8 (Fortsetzung)

	Ion	m/e	rel.Int.
AsJ_3	AsJ_3^+	456	100
Direkteinlaß 15°C ;	AsJ_2^+	329	82
Quellentemp. 150°C	AsJ^+	202	35
	As^+	75	7
$\text{CH}_2(\text{AsJ}_2)_2$	$\text{CH}_2(\text{AsJ}_2)_2^+$	672	12
Direkteinlaß 40°C ;	$\text{CH}_2\text{As}_2\text{J}_3^+$	545	100
Quellentemp. 180°C	$\text{CH}_2\text{As}_2\text{J}_2^+$	418	4
	$\text{CH}_2\text{AsJ}_2^+$	343	6
	$\text{CH}_2\text{As}_2\text{J}^+$	291	19
	As_2J^+	277	1
	CH_2AsJ^+	216	2
	AsJ^+	202	10
	CH_2As_2^+	164	2
	CHAs_2^+	163	10
	JCH_2^+	141	1
$(\text{CH}_2\text{AsJ}_2)_2$	$(\text{CH}_2\text{AsJ}_2)_2^+$	686	1
Direkteinlaß 30°C ;	As_2J_2^+	658	3
Quellentemp. 150°C	$\text{C}_2\text{H}_4\text{As}_2\text{J}_3^+$	559	100
	As_2J_3^+	531	80
	AsJ_3^+	456	60
	$\text{C}_2\text{H}_4\text{As}_2\text{J}_2^+$	432	4
	As_2J_2^+	404	5
	$\text{C}_2\text{H}_4\text{AsJ}_2^+$	357	3
	AsJ_2^+	329	5
	As_2J^+	277	3
	AsJ^+	202	3

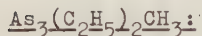
TABELLE 8 (Fortsetzung)

	Ion	m/e	rel.Int.
$\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{AsJ}_2)_3$	$\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{AsJ})_3^+$	675	«1
Direkteinlaß 95°C ;	$\text{C}_5\text{H}_9\text{As}_3\text{J}_2^+$	548	3
Quellentemp. $\sim 135^\circ \text{C}$	As_3J_2^+	479	<1
	$\text{C}_5\text{H}_9\text{As}_3\text{J}^+$	421	25
	$\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{As})_3^+$	294	19
	$\text{C}(\text{CH}_2\text{As})_3^+$	279	5
	$\text{C}_5\text{H}_9\text{AsJ}^+$	271	5
	J_2^+	254	100
	CH_2As_3^+	239	5
	As_3^+	225	22
	CHAs_2^+	163	2
	$\text{C}_5\text{H}_9\text{As}^+$	144	9
	$\text{C}_4\text{H}_6\text{As}^+$	129	5
$\text{C}(\text{CH}_2\text{AsJ}_2)_4$	$\text{C}(\text{CH}_2\text{AsJ})_4^+$	876	1
Direkteinlaß 130°C ;	$\text{C}_5\text{H}_7\text{As}_4\text{J}_3^+$	748	32
Quellentemp. $\sim 150^\circ \text{C}$	$\text{C}_5\text{H}_7\text{As}_3\text{J}_3^+$	673	1
	$\text{C}_5\text{H}_7\text{As}_4\text{J}_2^+$	621	100
	$\text{C}_5\text{H}_7\text{As}_2\text{J}_3^+$	598	2
	$\text{C}_5\text{H}_7\text{As}_3\text{J}_2^+$	546	19
	AsJ_3^+	456	89
	$\text{C}_5\text{H}_8\text{As}_3\text{J}^+$	420	8
	$\text{C}_5\text{H}_8\text{As}_2\text{J}^+$	345	4
	$\text{C}_5\text{H}_8\text{As}_3^+$	293	80
	$\text{C}_4\text{H}_6\text{As}_3^+$	279	62
	AsJ^+	202	46
	$\text{C}_5\text{H}_8\text{As}^+$	143	37
	CH_2J^+	141	3

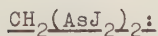
Metastabile Übergänge in den Massenspektren der
Alkyl-jod-arsine:



$$m^* = 257 \hat{=} \left(\frac{283^2}{312} \right) : (\text{AsC}_2\text{H}_5)_3^+ \rightarrow \text{As}_3(\text{C}_2\text{H}_5)_2^+ + \cdot\text{C}_2\text{H}_5$$



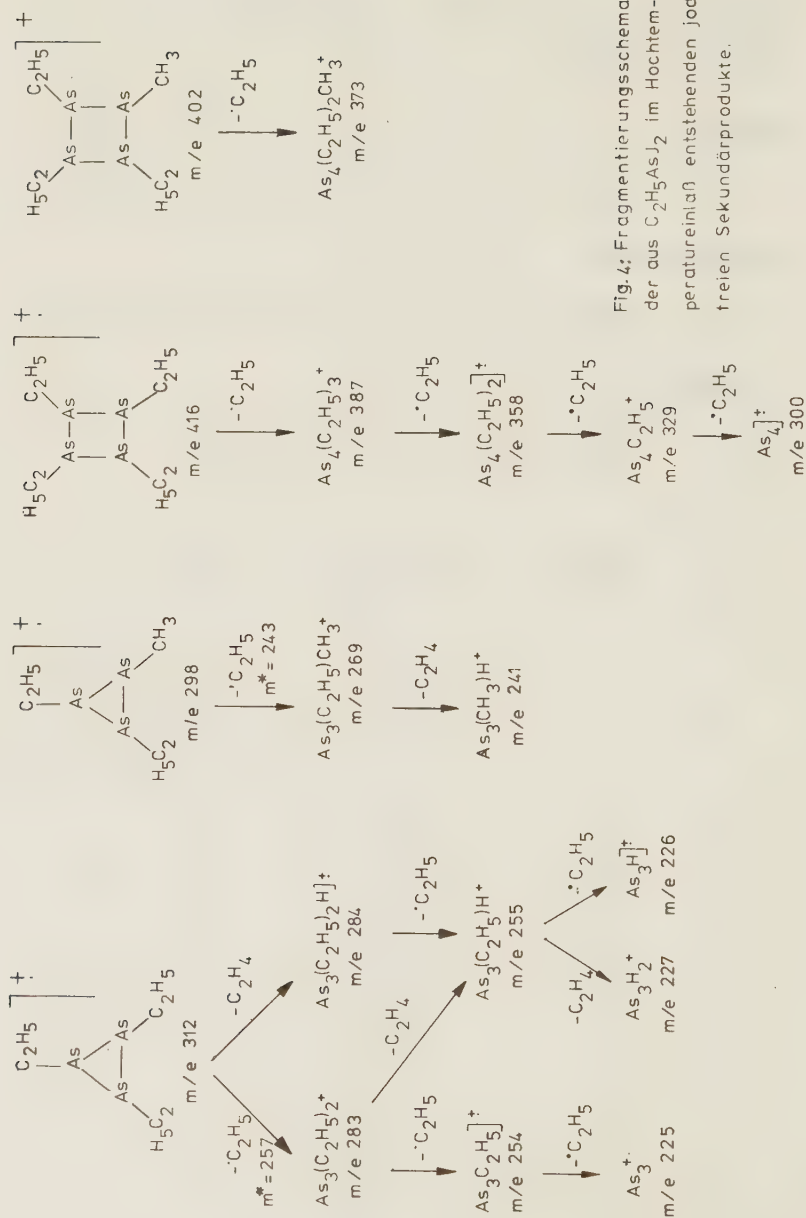
$$m^* = 243 \hat{=} \left(\frac{269^2}{298} \right) : \text{As}_3(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{CH}_3^+ \rightarrow \text{As}_3(\text{C}_2\text{H}_5)\text{CH}_3 + \cdot\text{C}_2\text{H}_5$$



$$m^* = 442 \hat{=} \left(\frac{545^2}{672} \right) : \text{CH}_2(\text{AsJ}_2)_2^+ \rightarrow \text{CH}_2\text{As}_2\text{J}_3^+ + \cdot\text{J}$$



$$m^* = 504 \hat{=} \left(\frac{531^2}{559} \right) : \text{C}_2\text{H}_4\text{As}_2\text{J}_3^+ \rightarrow \text{As}_2\text{J}_3^+ + \text{C}_2\text{H}_4$$



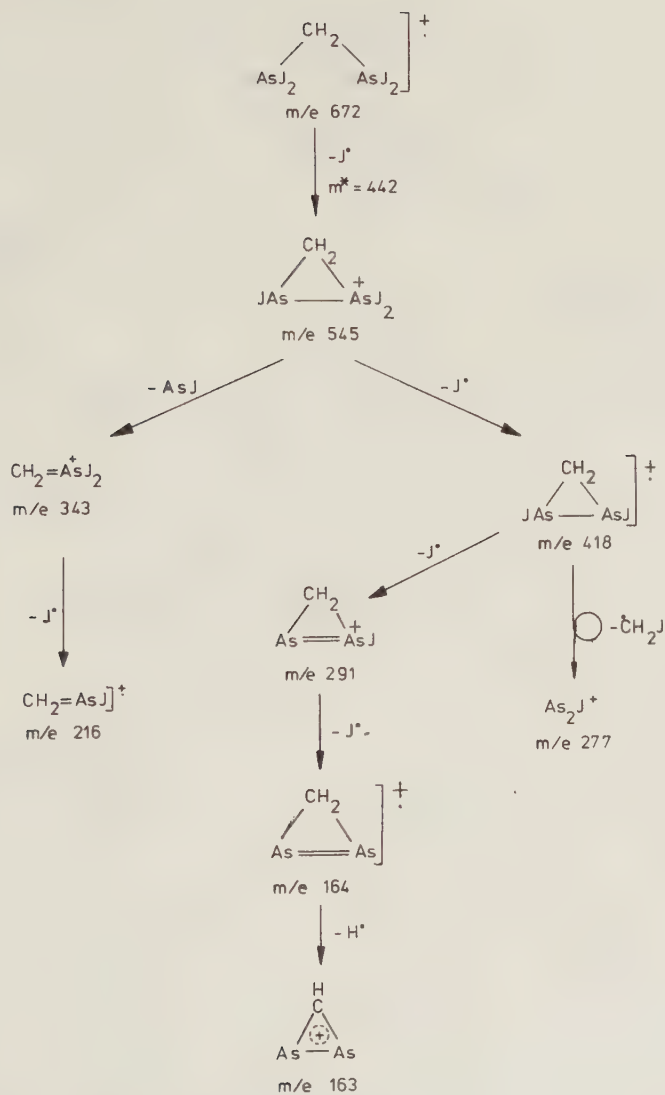


Fig. 5: Fragmentierungsschema von $\text{CH}_2(\text{AsJ}_2)_2^+$.

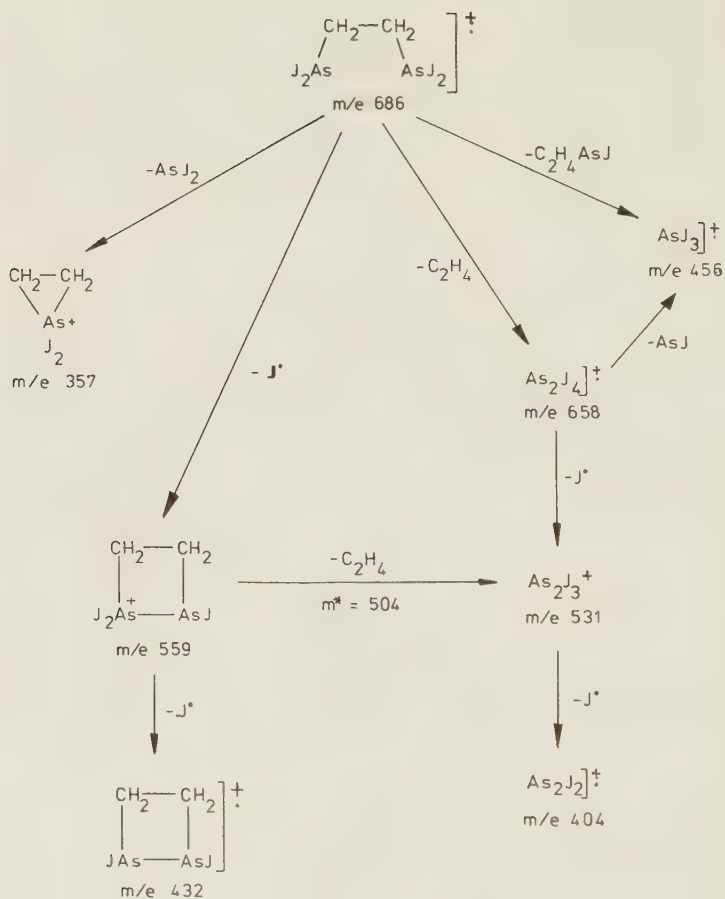


Fig.6; Fragmentierungsschema von $(\text{CH}_2\text{AsJ}_2)_2$.

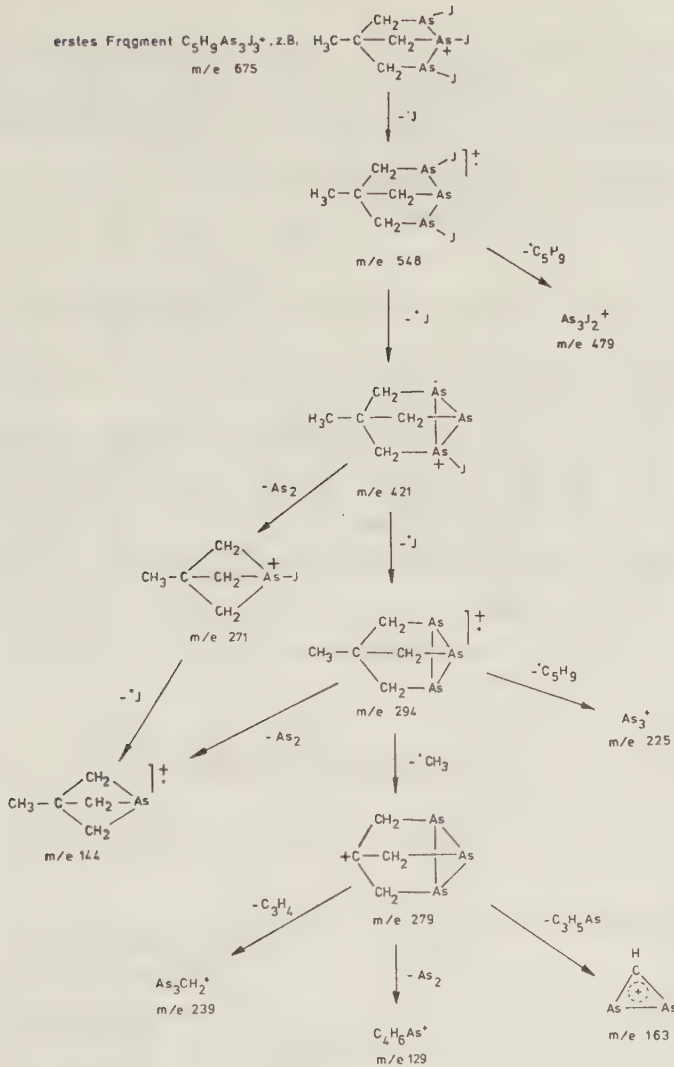


Fig. 7

Fragmentierungsschema von $CH_3[CH_2AsJ_2]_3$

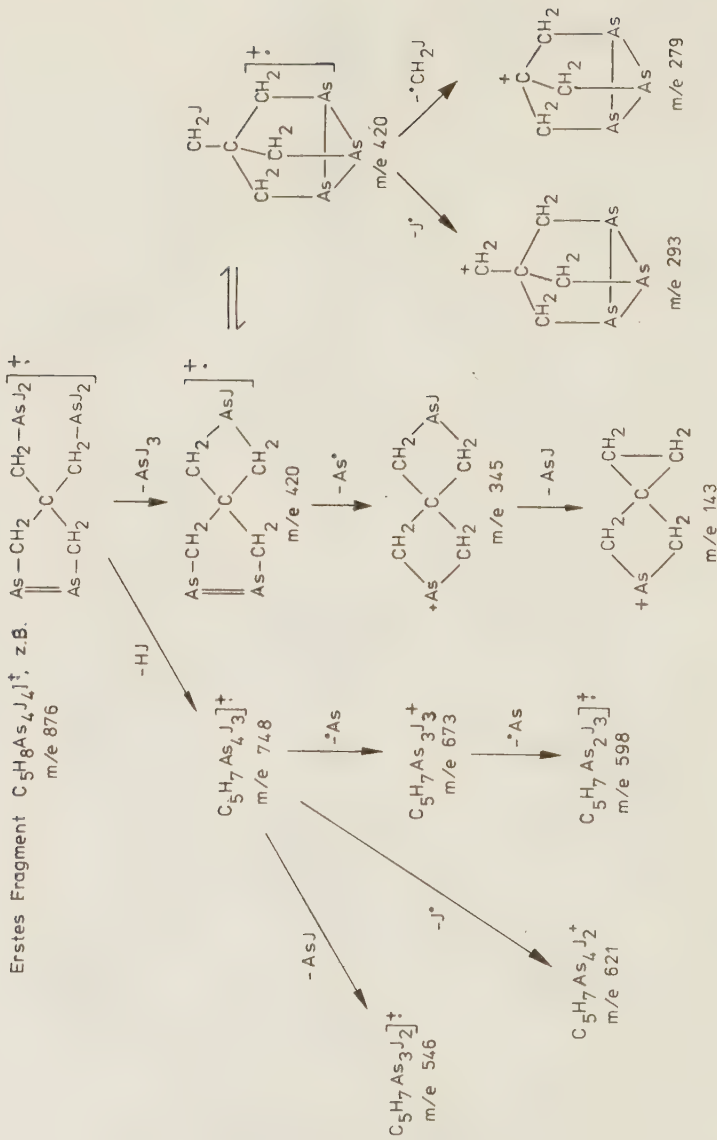
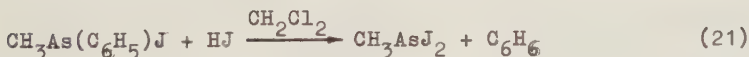
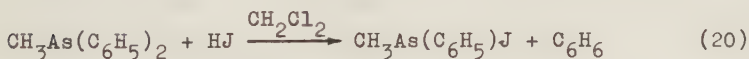


Fig.8: Fragmentierungsschema von $ClCH_2AsJ_2_4$ (MG 1384).

Die Entstehung bicyclischer und spirocyclischer Fragmente hat seine Parallele in der Komplexchemie der Liganden $\text{CH}_3\text{C}[\text{CH}_2\text{As}(\text{C}_6\text{H}_5)_2]_3$ und $\text{C}[\text{CH}_2\text{As}(\text{C}_6\text{H}_5)_2]_4$. Mit verschiedenen Metall- und Nichtmetallverbindungen bildet ersterer bicyclische ⁴³⁾, letzterer spiro- und bicyclische Komplexe ⁴⁴⁻⁴⁷⁾.

Weiteren Aufschluß über die Reaktionsweise von Alkylphenyl-Arsinen mit Jodwasserstoff gibt das Massenspektrum des Reaktionsgemisches, das man erhält, wenn man die Umsetzung von Methyl-diphenyl-arsin mit Jodwasserstoff in Methylenchlorid nach 8 Stunden unterbricht (normale Reaktionsdauer ca. 20 Stunden). Man findet neben der Ausgangsverbindung $\text{CH}_3\text{As}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ das Monojodarsin $\text{CH}_3\text{As}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{J}$ und das Dijodarsin CH_3AsJ_2 (Tab. 9; Fig. 9). Daraus folgt, daß die Abspaltung schrittweise vonstatten geht [Gl. (20) und (21)].



-
- 43) P. Dapporto, S. Midollini und L. Sacconi, Inorg. Chem. 14, 1643 (1975).
- 44) J. Ellermann und K. Dorn, Chem. Ber. 101, 643 (1968).
- 45) J. Ellermann und W. Uller, Chem. Ber. 103, 3932 (1970).
- 46) J. Ellermann und D. Schirmacher, Angew. Chem. 80, 755 (1968); Angew. Chem. Intern. Edit. 7, 738 (1968).
- 47) J. Ellermann und W. Uller, Z. Naturforsch. 25 b, 1180 (1970).

Der Fragmentierungsverlauf der einzelnen Verbindungen ist gut ersichtlich (siehe Fig. 9). Über die quantitative Zusammensetzung des Reaktionsgemisches läßt sich massenspektrometrisch wegen der unterschiedlichen Flüchtigkeiten der Verbindungen wenig aussagen.

TABELLE 9

Massenspektrum des Reaktionsgemisches der nach 8 Stunden unterbrochenen Reaktion von $\text{CH}_3\text{As}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ mit HJ (Direkteinlaß 40°C , Quellentemperatur 235°C)

Ion	m/e	rel.Int.	Ion	m/e	rel.Int.
$\text{CH}_3\text{AsJ}_2^+$	344	3	$\text{C}_{12}\text{H}_{11}^+$	155	100
AsJ_2^+	329	1	$\text{C}_{12}\text{H}_{10}^+$	154	27
$\text{CH}_3\text{As}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{J}^+$	294	6	$\text{HAsC}_6\text{H}_5^+$	153	46
$\text{C}_6\text{H}_5\text{AsJ}^+$	279	2	AsC_6H_5^+	152	51
J_2^+	254	6	CH_3J^+	142	17
$\text{CH}_3\text{As}(\text{C}_6\text{H}_5)_2^+$	244	97	J^+	127	13
$\text{As}(\text{C}_6\text{H}_5)_2^+$	229	86	$\text{CH}_3\text{AsH}_2^+$	92	8
$\text{As}(\text{C}_6\text{H}_4)_2^+$	227	99	CH_3AsH^+	91	78
CH_3AsJ^+	217	4	CH_3As^+	90	3
AsJ^+	202	2	CH_2As^+	89	23
$\text{CH}_3\text{AsC}_6\text{H}_5^+$	167	59	C_6H_5^+	77	38
$\text{C}_7\text{H}_6\text{As}^+$	165	6	As^+	75	6

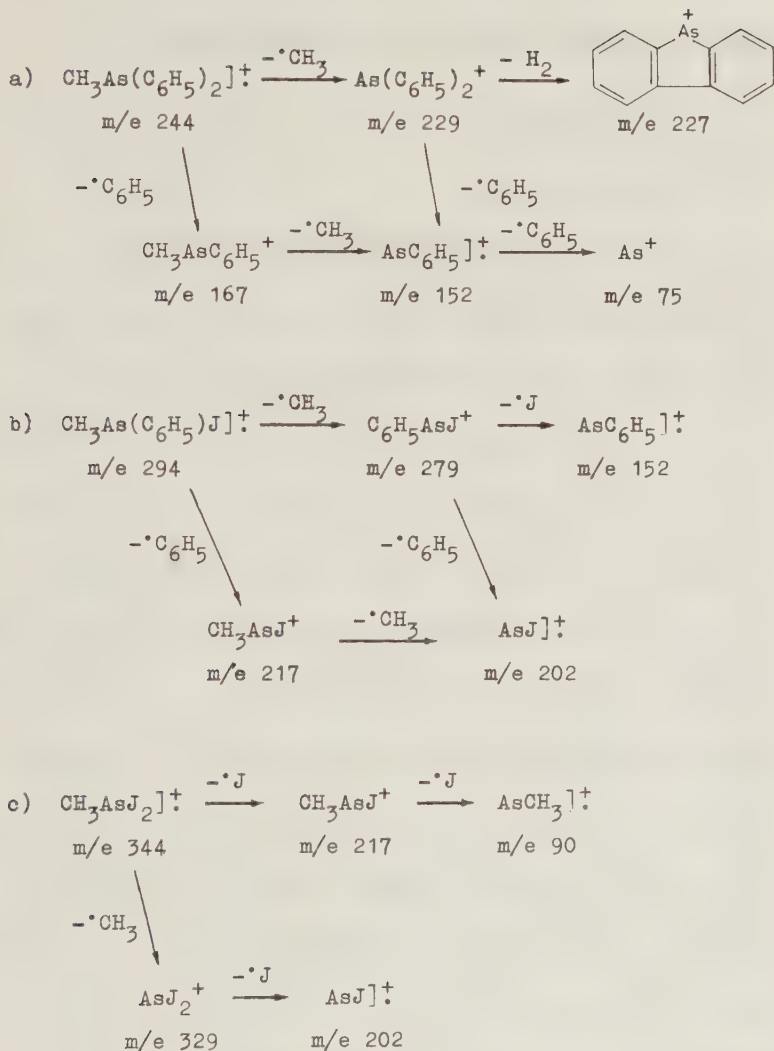


Fig. 9: Beobachtete Fragmentierungen im Reaktionsgemisch der nach 8 Stunden unterbrochenen Reaktion von $\text{CH}_3\text{As}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ mit Jodwasserstoff

5. IR- und Ramanspektren der Alkyl-halogen-arsine

Die IR- und Ramanspektren der Alkyl-brom-arsine und der Alkyl-jod-arsine sind mit ihren Zuordnungen in den Tabellen 10 - 14 zusammengestellt.

Die Spektren der Methyl-halogen-arsine einerseits (Tab. 10) und Äthyl-halogen-arsine andererseits (Tab. 11) sind jeweils untereinander sehr ähnlich. Beide Verbindungsklassen unterscheiden sich in den Schwingungsspektren aber deutlich hinsichtlich der Lage der Deformationsschwingungen der CH_3 -Gruppen [$\delta_{\text{as}}(\text{CH}_3)$, $\delta_{\text{s}}(\text{CH}_3)$, $\rho(\text{CH}_3)$]. Während für CH_3AsX_2 ($\text{X} = \text{Br}, \text{J}$) und $(\text{CH}_3)_2\text{AsJ}$ die $\delta_{\text{as}}(\text{CH}_3)$, $\delta_{\text{s}}(\text{CH}_3)$ und $\rho(\text{CH}_3)$ der an Arsen gebundenen Methylgruppen bei ca. 1400, 1250 und 830 cm^{-1} beobachtet werden (Tab. 10), treten im Falle von $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{AsX}_2$ ($\text{X} = \text{Br}, \text{J}$) die entsprechenden Schwingungen der am Kohlenstoff gebundenen CH_3 -Gruppen bei deutlich höheren Wellenzahlen, nämlich bei ca. 1450, 1380 und 970 cm^{-1} auf (Tab. 11). Die Massenabhängigkeit dieser Deformationsschwingungen tritt hier ganz eindeutig zu Tage. Insgesamt kann daher mit den Zuordnungen nur der vorwiegende Charakter der Schwingungen angegeben werden. Die getroffenen Zuordnungen sind als sicher anzusehen. Sie stehen im Einklang mit Erfahrungswerten und den Ergebnissen von Revitt und Sowerby, die kürzlich die IR- und Raman-Spektren der Homologen $(\text{CH}_3)_2\text{AsCl}$ ⁴⁸⁾, CH_3AsCl_2 ⁴⁸⁾, $\text{C}_2\text{H}_5\text{AsCl}_2$ ⁴⁹⁾ und $\text{C}_2\text{H}_5\text{AsBr}_2$ ⁴⁹⁾ publizierten.

48) D. M. Revitt und D. B. Sowerby, Spectrochim. Acta 26A, 1581 (1970).

49) D. M. Revitt und D. B. Sowerby, J. Chem. Soc. (London) (A) 1970, 1218.

TABELLE 10

IR- und Raman-Spektren von $(\text{CH}_3)_2\text{AsJ}$, CH_3AsJ_2 und CH_3AsBr_2 in cm^{-1}

Verbindung:	$(\text{CH}_3)_2\text{AsJ}$		CH_3AsJ_2		CH_3AsBr_2	
Spektrum:	IR		IR	Raman	IR	Raman
Phase:	Film		Film	flüssig	Film	flüssig
$\nu(\text{CH}_3)$	2990 s			2973 ss	2960 s	
	2915 s-m		2932 m	2900 m, p (A')	2920 s-m	
	2860 s		2870 s		2855 s	
	1425 Sch]					
$\delta_{\text{as}}(\text{CH}_3)$	1411 m		1412 Sch]			
	1402 Sch		1393 m		1395 st	
	1255 m		1243 s-m		1243 st	
$\rho(\text{CH}_3)$	903 m					
	834 m-st		833 m-st		832 m-st	
$\nu(\text{AsC})$	575 sst				575 st	
	567 st		562 m-st	564 s, p (A')		572 m

Fortsetzung der Tabelle 10 auf der nächsten Seite

Fortsetzung von Tabelle 10

Verbindung: Spektrum: Phase:	$(\text{CH}_3)_2\text{AsJ}$		CH_3AsJ_2		CH_3AsBr_2	
	IR Film	IR Film	IR Film	Raman flüssig	IR Film	Raman flüssig
$\nu(\text{AsBr})$					275 sst 265 sst	271 st
$\nu(\text{AsJ})$	230 st	229 sst (A'')	216 sst, p, (A')			190 s, b 102 m-st
$\delta(\text{CAsBr})$ und $\delta(\text{AsBr}_2)?$						
$\delta(\text{CAsJ})$ und $\delta(\text{AsJ}_2)?$			170 s, p, (A') 74 m, dp, (A'')			

Abkürzungen wie in Tab. 1, p = polarisiert, dp = depolarisiert.

Tabelle 11

IR- und Raman-Spektren von $C_2H_5AsBr_2$ und $C_2H_5AsJ_2$ in cm^{-1}

Verbindung: Spektrum: Phase:	$C_2H_5AsBr_2$		$C_2H_5AsJ_2$	
	IR Film	Raman flüssig	IR Film	Raman flüssig
$\nu(CH_3)$ und $\nu(CH_2)$	2985 Sch] 2970 st 2910 Sch 2875 st		2980 Sch] 2970 m 2927 m 2870 m	
$\delta_{as}(CH_3)$ $\delta(CH_2)$ trans u. gauche	1452 sst 1402 m	1450 s 1398 s	1448 m-st 1401 s-m 1390 Sch] 1375 m	
$\delta_s(CH_3)$ $\nu(CH_2)$ trans u. gauche	1380 st 1228 m 1215 m		1220 Sch] 1212 m	
$\nu(CC)$ trans u. gauche	1028 Sch] 1020 m	1020 ss 997 ss	1047 s 1018 m	

Fortsetzung der Tabelle 11 auf der nächsten Seite

Fortsetzung von Tabelle 11

Verbindung:		$C_2H_5AsBr_2$		$C_2H_5AsJ_2$	
Spektrum:		IR	Raman	IR	Raman
Phase:		Film	flüssig	Film	flüssig
$\rho(CH_3)$		970 m	968 m, b	974 s-m, b	
$\rho(CH_2)$ trans	{	722 st		720 s-m	
und		712 st		712 s-m	
gauche				670 s	
$\nu(AsC)$ trans	{	550 m-st	559 m	546 m-st	546 s
u. gauche		523 m	530 s-m	518 m	518 ss
$\delta(COAs)$ trans	{	353 m, b			
und		308 st	331 m	320 s	321 s
gauche		302 st	300 s	285 m-st	280 ss
$\nu(AsBr)$ trans	{	274 st			
und		266 Sch	269 sst		
gauche		253 Sch	255 m Sch		
		245 Sch			

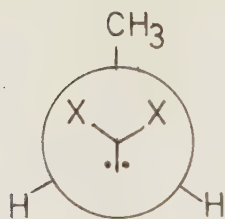
Fortsetzung der Tabelle 11 auf der nächsten Seite

Fortsetzung von Tabelle 11

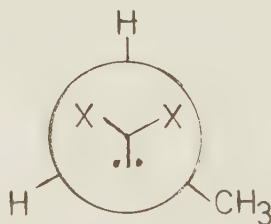
Verbindung:	$C_2H_5AsBr_2$		$C_2H_5AsJ_2$	
Spektrum:	IR	Raman	IR	Raman
Phase:	Film	flüssig	Film	flüssig
$\nu(AsJ)$			228 st	225 s Sch, 214 sst
$\delta(CAsBr)$		145 s, b		
$\delta(AsBr_2)$		?		
$\delta(CAsJ)$				137 ss, b
und				111 s
$\delta(AsJ_2)$				73 st

Abkürzungen wie in Tabelle 1.

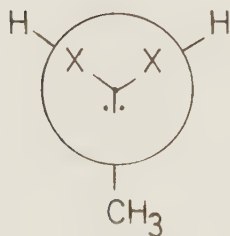
Bemerkenswert erscheint bei $C_2H_5AsBr_2$ und $C_2H_5AsJ_2$ die Verdopplung der eigentlich nur einfach zu erwartenden $\delta(CH_2)$, $\nu(CH_2)$, $\nu(CC)$, $\rho(CH_2)$, $\nu(AsC)$ und $\delta(CAs)$ [Tab. 11]. Ein ähnliches Verhalten beobachteten die oben genannten Autoren auch für $C_2H_5AsCl_2$. Wie von ihnen eingehend dargelegt ⁴⁹⁾, deuten die Bandenaufspaltungen auf das Vorliegen von Rotationsisomeren hin. Es ist daher anzunehmen, daß $C_2H_5AsBr_2$ und $C_2H_5AsJ_2$ ebenfalls als Gemische aus trans- und gauche-Isomeren (a und b) vorliegen. Die noch möglichen cis-Isomere (c und d) sind energetisch weniger begünstigt ⁴⁹⁾.



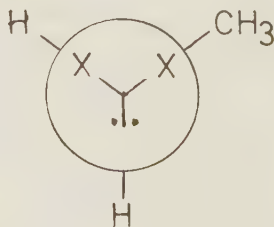
(a) trans, C_s



(b) gauche, C_1



(c) cis, C_s



(d) cis, C_1

X = Br, J

Kristalleffekte kommen für die Bandenverdoppelungen nicht infrage, da die Substanzen in flüssigem Zustand vermessen wurden.

Die Raman-Spektren weisen im Bereich oberhalb 600 cm^{-1} allgemein nur sehr schwache Banden auf. Als sehr intensive Banden werden lediglich die Arsen-Halogen-Valenzschwingungen und -Deformationsschwingungen der CAsX_2 -Gruppierungen ($\text{X} = \text{Halogen}$) beobachtet. Dementsprechend wurden die Raman-Spektren weitestgehend nur unterhalb 600 cm^{-1} ausgewertet. Hier erlauben sie das Auffinden nahezu aller Schwingungen der (CAsX_2) -Gruppierungen.

Für die CAsX_2 -Gruppe sind unter Annahme einer C_s -Symmetrie folgende Schwingungen zu erwarten: 1 $\nu(\text{AsC})$ [A'], 2 $\nu(\text{AsX})$ [$\text{A}' + \text{A}''$], 2 $\delta(\text{CAsX})$ [$\text{A}' + \text{A}''$], 1 $\delta(\text{AsX}_2)$ [A']. Von diesen werden die Valenzschwingungen, soweit sie im IR-spektroskopisch zugänglichen Bereich liegen (oberhalb 220 cm^{-1}), alle aufgefunden. Im Raman-Effekt beobachtet man dagegen meist nur die intensive, symmetrische Valenzschwingung. Möglicherweise überdeckt sie die im gleichen Bereich auftretende (vgl. IR-Spektren), intensitätsschwach zu erwartende asymmetrische Valenzschwingung. Auch bei den CAsX_2 -Deformationsschwingungen werden im Raman-Spektrum nicht immer alle zu erwartenden Banden beobachtet. Für CH_3AsJ_2 durchgeführte Polarisationsmessungen beweisen, daß die Raman-Bande bei 74 cm^{-1} nicht der $\delta_s(\text{AsJ}_2)$ zuzuordnen ist, sondern der $\delta_{\text{as}}(\text{CAsJ})$ entspricht. Die Raman-Bande bei 170 cm^{-1} gehört entweder zur $\delta(\text{CAsJ})$ (A') oder $\delta(\text{AsJ}_2)$ (A'). Von der Lage her erscheint die Zuordnung zur $\delta(\text{CAsJ})$ (A') vernünftiger. Möglicherweise tritt die $\delta_s(\text{AsJ}_2)$ bei tieferen Wellenzahlen auf und wird nicht beobachtet.

Das eingehende Studium der Schwingungsspektren von $(\text{CH}_3)_2\text{AsJ}$, CH_3AsX_2 und $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{AsX}_2$ ($\text{X} = \text{Br}, \text{J}$), das eine sichere Bandenzuordnung ⁴⁸⁻⁵⁰⁾ für die Gruppen $\text{CH}_3\text{-(As)}$, $(\text{CH}_3)_2\text{As}$, $\text{CH}_3\text{-(C)}$, $\text{CH}_2\text{-(As)}$ und CAsX_2 ermöglichte, erlaubt auch für die später zu besprechenden, komplizierten Schwingungsspektren von $\text{CH}_3\text{C}[\text{CH}_2\text{As}(\text{CH}_3)_2]_3$ und $\text{C}[\text{CH}_2\text{AsR}_2]_4$ ($\text{R} = \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5$) eine weitestgehend sichere Zuordnung.

Bei den ditertiären Alkyl-brom- und Alkyl-jod-arsinen $\text{CH}_2(\text{AsX}_2)_2$ ($\text{X} = \text{Br}, \text{J}$) und $(\text{CH}_2\text{AsJ}_2)_2$ [Tab. 12] sind die inneren Schwingungen der CH_2 -Gruppe meist sehr intensitäts-schwach und werden teilweise nicht beobachtet, da die optische Verdünnung durch die mehrfach enthaltenen AsX_2 -Gruppen beträchtlich ist.

Die δ -, γ - und $\tau(\text{CH}_2)$ -Schwingungen von $\text{CH}_2(\text{AsX}_2)_2$ sind gegenüber denen von $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{AsX}_2$ und $\text{J}_2\text{AsCH}_2\text{CH}_2\text{AsJ}_2$ um ca. 70 bis 100 cm^{-1} nach niedrigeren Wellenzahlen verschoben. Dies wird verständlich, wenn man bedenkt, daß die CH_2 -Gruppe in den Verbindungen $\text{CH}_2(\text{AsX}_2)_2$ jeweils an zwei AsX_2 -Gruppen gebunden ist. Die Massenabhängigkeit der CH_2 -Deformationsschwingungen ist beachtlich und wurde bereits früher auch für die vergleichbaren Methylenhalogenide $\text{X-CH}_2\text{-X}$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{J}$) beobachtet ⁵¹⁾ (Tab. 13). Für $(\text{CH}_2\text{AsJ}_2)_2$ werden dagegen die inneren Schwingungen der CH_2 -Gruppen im normalen Erwartungsbereich ^{48,49)} (Tab. 12) gefunden.

50) E. Maslowsky Jr., J. Organometal. Chem. 70, 153 (1974) und die dort zit. Lit..

51) O. Ballaus und J. Wagner, J. Phys. Chem. B45, 165 (1939).

TABELLE 12

IR- und Raman-Spektren von $\text{CH}_2(\text{AsX}_2)_2$ ($\text{X} = \text{Br}, \text{J}$) und $(\text{CH}_2\text{AsJ}_2)_2$ in cm^{-1}

Verbindung: Spektrum: Phase:	$\text{CH}_2(\text{AsBr}_2)_2$		$\text{CH}_2(\text{AsJ}_2)_2$		$(\text{CH}_2\text{AsJ}_2)_2$	
	IR KBr/Nujol [*])	Raman fest	IR KBr/Nujol [*])	Raman fest	IR KBr/Nujol [*])	Raman fest
$\nu(\text{CH}_2)$	2930 s	2975 ss	2987 s, b		2900 m	2889 s
	2855 s	2910 s-m			2830 s-m	
	1327 s	1326 ss	1083 ss	1330 s	1397 s-m	1212 ss
	1055 ss	1103 ss	1043 ss	1037 ss	1070 s	1037 ss
$\rho(\text{CH}_2)$	740 s		747 ss		730 s	
	681 m		682 s		690 ss	
	655 Sch ¹		673 s		668 ss	

Fortsetzung der Tabelle 12 auf der nächsten Seite

Fortsetzung von Tabelle 12

Verbindung:	$\text{CH}_2(\text{AsBr}_2)_2$		$\text{CH}_2(\text{AsJ}_2)_2$		$(\text{CH}_2\text{AsJ}_2)_2$	
Spektrum:	IR	Raman	IR	Raman	IR	Raman
Phase:	KBr/Nujol *)	fest	KBr/Nujol *)	fest	KBr/Nujol *)	fest
$\nu(\text{AsC})$	620 m 577 s	619 ss 553 s 546 Sch	598 s-m 542 s, b	602 ss 544 s	547 ss	621 s
$\nu(\text{AsBr})$	280 st Sch 267 st 254 Sch 247 st	276 s-m 267 sst 254 Sch 247 m-st				
$\nu(\text{AsJ})$				233 m 195 st Sch 191 sst		218 st 207 s 193 sst 185 s Sch

Fortsetzung der Tabelle 12 auf der nächsten Seite

Fortsetzung von Tabelle 12

Verbindung:	$\text{CH}_2(\text{AsBr}_2)_2$		$\text{CH}_2(\text{AsJ}_2)_2$		$(\text{CH}_2\text{AsJ}_2)_2$	
Spektrum:	IR	Raman	IR	Raman	IR	Raman
Phase:	KBr/Nujol *)	fest	KBr/Nujol *)	fest	KBr/Nujol *)	fest
$\delta(\text{CAsBr})$		223 s				
und		190 s				
$\delta(\text{AsBr}_2)$		124 m				
		106 m-st				
		81 s-m				
$\delta(\text{CAsJ})$				157 s		145 ss
und				114 s-m		
$\delta(\text{AsJ}_2)$				86 st		92 m-st
				60 s		71 s
						51 m
Gitterschwin-		45 Sch		36 Sch		
gungen?		35 m-st		30 st		30 s
		30 Sch				

Abkürzungen wie in Tab. 1; *) Die Verbindungen wurden oberhalb 700 cm^{-1} fest in KBr, unterhalb 700 cm^{-1} in Nujol suspendiert vermessen.

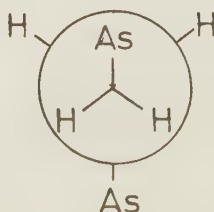
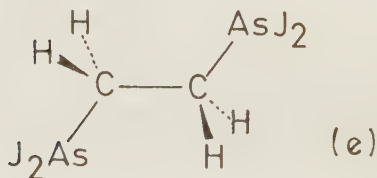
TABELLE 13

Deformationsschwingungen der CH_2 -Gruppe in $\text{X-CH}_2\text{-X}$

($\text{X} = \text{Cl, Br, J}$) ⁵¹⁾ [cm^{-1}].

Schwingungsart:	$\delta(\text{CH}_2)$	$\nu(\text{CH}_2)$	$\tau(\text{CH}_2)$	$\rho(\text{CH}_2)$
$\text{X} = \text{Cl}$	1417	1255	1149	-
$\text{X} = \text{Br}$	1388	1183	1090	723
$\text{X} = \text{J}$	1348	1103	1028	713

Die Aufnahme von Lösungsspektren einschließlich Raman-Polarisationsmessungen war sowohl bei den ditertiären Alkyl-halogen-arsinen als auch bei den noch zu besprechenden tri- und tetratertiären Alkyl-halogen-arsinen nicht möglich, da sie in den gebräuchlichsten organischen Lösungsmitteln nahezu unlöslich sind. Das Auftreten von 2 $\nu(\text{AsC})$ und 4 $\nu(\text{AsX})$ bestätigt für die Verbindungen $\text{CH}_2(\text{AsX}_2)_2$ die zu erwartende C_s -Symmetrie. Die $\nu(\text{AsC})$ deuten dagegen bei $(\text{CH}_2\text{AsJ}_2)_2$ auf die Existenz eines Alternativverbotes hin (Tab. 12). Auch das Auftreten von 2 sehr starken und 2 sehr schwachen $\nu(\text{AsJ})$ -Banden kann hiermit in Einklang gebracht werden. Demgemäß könnte $(\text{CH}_2\text{AsJ}_2)_2$ in der trans-Form (e) (Punktgruppe C_{2h}) vorliegen.



Für die tri- und tetratertiären Alkyl-halogen-arsine $\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{AsX}_2)_3$ ($\text{X} = \text{Br}, \text{J}$) und $\text{C}(\text{CH}_2\text{AsJ}_2)_4$ lassen sich die Schwingungen des aliphatischen Ligandengerüsts auf Grund früherer Arbeiten ^{26,51-55}) leicht auffinden und zuordnen (Tab. 14 und 15). Eine Normalkoordinatenanalyse für $\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{O})_3\text{PO}$ ⁵⁵⁾ erlaubte eine zweifelsfreie Zuordnung der Schwingungen des $\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2)_3$ -Gerüsts. Da diese Gruppierung auch in den Verbindungen $\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{AsX}_2)_3$ vorliegt und weitestgehend gleiche Frequenzlagen beobachtet wurden, war eine sichere Zuordnung für den Alkylrest möglich. Bemerkenswert erscheint, daß die $\gamma(\text{CH}_2)$, $\tau(\text{CH}_2)$, $\rho(\text{CH}_2)$ und $\rho(\text{CH}_3)$ infolge Kopplungen beachtliche $\nu(\text{CC})$ -Anteile enthalten und nur in grober Näherung die bezeichnete Schwingungsform angeben. Analoges gilt für $\text{C}(\text{CH}_2\text{AsJ}_2)_4$ und die entsprechenden Schwingungen des Neopentangerüsts. Die Zuordnungen beziehen sich auf frühere Arbeiten von Ellermann et al. ^{26,53)} und auf das Schwingungsspektrum von $\text{C}(\text{CH}_2\text{J})_4$, das ebenfalls durch Normalkoordinatenanalyse abgesichert ist ⁵²⁾. Betrachtet man die Massen, so ist die halogensubstituierte CH_2As -Gruppe mit der CH_2J -Gruppe

52) G. Geiseler und L. Ratz, Z. Naturforsch. 21a, 1889 (1966).

53) J. Ellermann, H. Gäbelein und W. Uller, Z. Anorg. Allg. Chem. 416, 117 (1975).

54) H. Gäbelein, Diplomarbeit Universität Erlangen-Nürnberg (1974).

55) J. Hildebrand und G. Kaufmann, Spectrochim. Acta 26A, 1407 (1970).

TABELLE 14

IR- und Raman-Spektren von $\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{AsX}_2)_3$ ($\text{X} = \text{Br}, \text{J}$) in cm^{-1}

Verbindung:	$\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{AsBr}_2)_3$		$\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{AsJ}_2)_3$	
	IR KBr/Nujol [*]	Raman fest	IR KBr/Nujol [*]	Raman fest
$\nu(\text{CH}_3)$ und $\nu(\text{CH}_2)$	2950 s	2929 s 2916 ss 2857 m 2843 s	2950 s, b 2856 ss	
$\delta_{\text{as}}(\text{CH}_3)$ $\delta(\text{CH}_2)$	1451 st	1438 ss	1452 s-m 1439 s-m 1400 m 1396 m	
$\delta_{\text{s}}(\text{CH}_3)$ $\nu(\text{CH}_2)$	1390 m 1377 m-st 1265 s, b 1235 m	1376 s 1226 ss, b	1376 s-m 1260 s-m 1232 m	1378 ss

Fortsetzung der Tab. 14 auf Seite 57

Fortsetzung von Tabelle 14

Verbindung:	$\text{CH}_3\text{C}(\text{OH}_2\text{AsBr}_2)_3$		$\text{CH}_3\text{C}(\text{OH}_2\text{AsJ}_2)_3$	
	IR KBr/Nujol*)	Raman fest	IR KBr/Nujol*)	Raman fest
$\tau(\text{CH}_2)$	1185 s		1186 ss	
	1168 s		1164 s	
$\nu(\text{CC})$	1076 m		1098 s	
			1049 s	
	1013 m		1012 s	
$\rho(\text{CH}_3)$	942 s-m		950 ss	
$\rho(\text{CH}_2)$	798 sst		793 m	786 ss
	783 m		760 s-m	775 ss
	740 m] ^b			
	705 ss] ^b		712 ss	704 ss
$\rho(\text{CH}_2)$ oder {	668 m Sch]		652 s] ^b	647 s, b
$\nu(\text{AsC})$	664 m	660 s	649 s] ^b	591 s
$\nu(\text{AsC})$		568 s-m		

Fortsetzung der Tabelle 14 auf Seite 58

Fortsetzung von Tabelle 14

Verbindung:	$\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{AsBr}_2)_3$		$\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{AsJ}_2)_3$	
Spektrum:	IR	Raman	IR	Raman
Phase:	KBr/Nujol [*]	fest	KBr/Nujol [*]	fest
$\delta(\text{CC}_4)$	433 m-st	427 ss	442 s-m 412 s	466 ss 440 ss
$\delta(\text{CCAs})$	335 s 305 Sch		336 m-st	332 ss 310 ss
$\nu(\text{AsBr})$	295 st 286 m-st 264 sst 252 s 242 s	289 s 272 sst 234 ss	281 m	277 ss

Fortsetzung der Tabelle 14 auf Seite 59

Fortsetzung von Tabelle 14

Verbindung:	$\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{AsBr}_2)_3$		$\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{AsJ}_2)_3$	
Spektrum:	IR KBr/Nujol *	Raman fest	IR KBr/Nujol *	Raman fest
$\nu(\text{AsJ})$	}		255 Sch 246 st 237 st 227 sst	242 s Sch 224 sst 215 st Sch 193 m 179 s 165 s 107 m-st 94 s 81 m-st 61 st 44 s-m
$\delta(\text{CAsX})$ und $\delta(\text{AsX}_2)$		180 s 170 s 121 m-st 111 m-st 69 m		
Gitterschwingungen ?		57 s-m 46 m 37 Sch		

Abkürzungen wie bei Tab. 1 und 12

TABELLE 15

IR- und Raman-Spektrum von $C(CH_2AsJ_2)_4$ in cm^{-1}

Spektrum: Phase:	IR KBr/Nujol *)	Raman fest	Spektrum: Phase:	IR KBr/Nujol *)	Raman fest
$\nu(CH_2)$	2900 s-m] 2840 Sch]	2905 s 2871 s-m	$\rho(CH_2)$ od. } $\nu(AsC)$ } $\nu(AsC)$ }	668 s	689 s] 679 Sch] 648 s-m]
$\delta(CH_2)$	1409 m	1387 s 1380 s		558 s 528 ss	556 s
$\nu(CH_2)$	1225 s	1217 Sch] 1210 s-m]	$\delta(CC_4)$ $\delta(CAs)$	453 s-m 300 ss 270 ss	450 ss, b
$\tau(CH_2)$		1197 ss 1143 s	$\nu(AsJ)$	253 s-m	257 s-m 232 st 214 m-st 192 sst 154 st
$\nu(CC)$	1020 s	990 s 958 ss	$\nu(AsJ)$ od. } $\delta(CAsJ)$ }		
$\rho(CH_2)$	968 s-m 785 s	790 s 775 s 766 s] 757 Sch]	$\delta(CAsJ)$ und $\delta(AsJ_2)$		127 s 120 s 99 s-m 86 m-st
	735 s				

Abkürzungen wie bei Tab. 1 und 12.

vergleichbar. Dies folgt aus einer Gegenüberstellung der Schwingungsspektren von $C(CH_2AsJ_2)_4$ und $C(CH_2J)_4$ ^{51,52}). Hinsichtlich der Lage der δ -, γ -, τ - und $\rho(CH_2)$ sowie der $\delta(CC_4)$ sind nämlich beide Spektren nahezu identisch. Für $C(CH_2AsJ_2)_4$ werden infolge Symmetrierniedrigung bei den einzelnen Schwingungsarten verschiedentlich mehr Banden beobachtet, als der T_d -Symmetrie entspricht.

Die Schwingungen der $CAsX_2$ -Gruppierungen lassen sich durch Vergleich mit den IR- und Raman-Spektren der monotertiären Alkyl-halogen-arsine (Tab. 10 und 11) noch relativ gut zuordnen. Der Vergleich zeigt, daß bei den tri- und tetratertiären Alkyl-halogen-arsinen die erwartungsgemäß zahlreicher auftretenden $\nu(AsC)$ -, $\nu(AsX)$ - und $\delta(CAsX_2)$ -Banden (3 bzw. 4 AsX_2 -Gruppen pro Molekül!) trichterförmig nach oben und unten um die entsprechenden Bandenlagen streuen, die für monotertiäre Alkyl-halogen-arsine beobachtet wurden. Demgemäß können die Banden der AsX -Valenz- und der $CAsX$ -Deformationsschwingungen aneinander angrenzen oder sich sogar teilweise überlappen. Allgemein sind jedoch die (AsX) -Valenzschwingungsbänder sowohl im IR-Spektrum als auch im Raman-Effekt an ihrer größeren Intensität erkennbar. Die für $C(CH_2AsJ_2)_4$ bei 154 cm^{-1} beobachtete Bande wird auf Grund ihrer großen Intensität versuchsweise einer $\nu(AsJ)$ zugeordnet.

Ein typisches Raman-Spektrum ist in Fig. 10 wiedergegeben. Die sehr schwachen, vielfach kaum erkennbaren Banden wurden in den Tabellen 11 - 14 nur dann mit aufgenommen, wenn sie sich bei der Verstärkung eindeutig als Banden erwiesen.

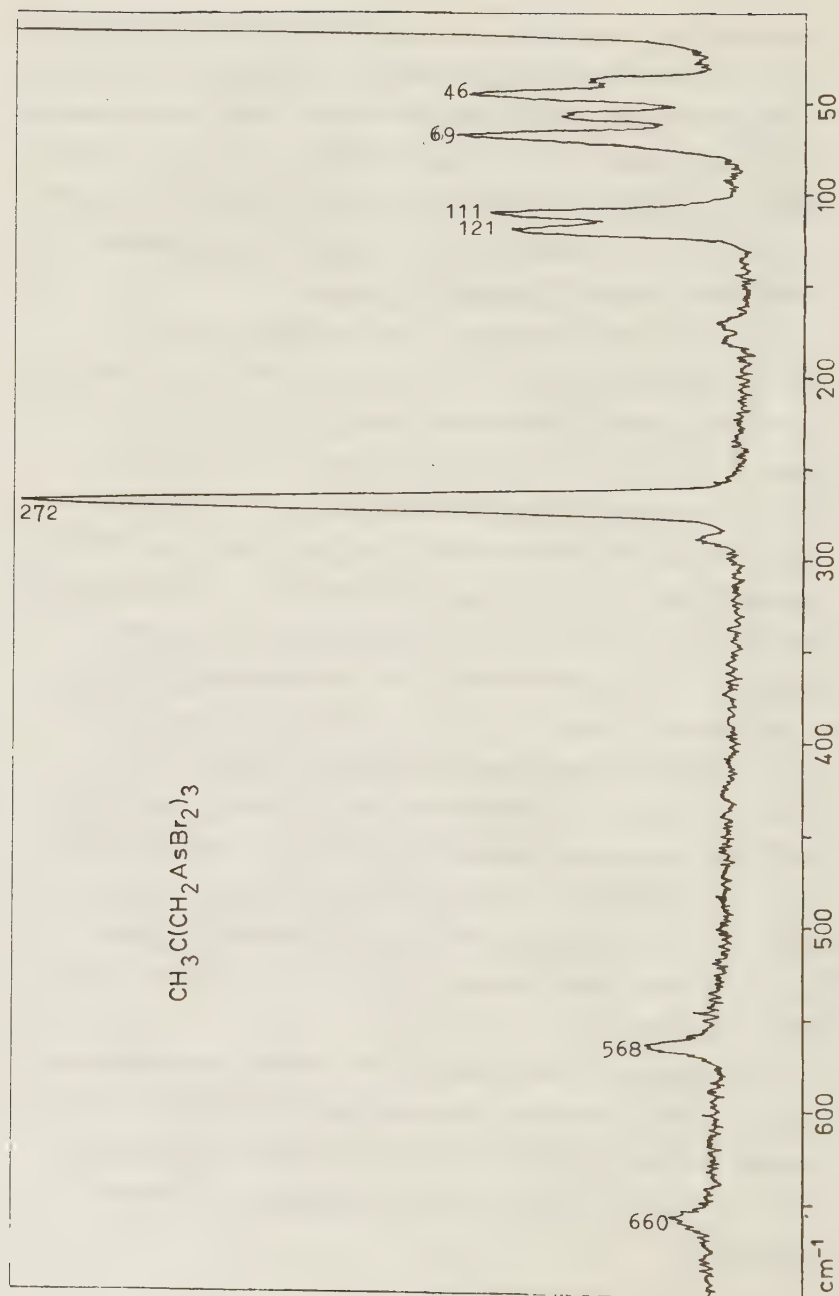


Fig. 10: Festkörper-Raman-Spektrum von $\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{AsBr}_2)_3$

6. ^1H -NMR-Spektren der Alkyl-halogen-arsine

Die ^1H -NMR-Spektren der Verbindungen $\text{C}_2\text{H}_5\text{AsX}_2$ ($\text{X} = \text{Br}, \text{J}$) bestätigen nicht das Vorhandensein von Rotationsisomeren in Lösung. Diese Verbindungen ergeben einfache Spektren erster Ordnung, die darauf hindeuten, daß der Übergang zwischen den verschiedenen Konformeren schnell vor sich geht und daß im zeitlichen Mittel eine gleiche Umgebung beobachtet wird. Chemische Verschiebung und Kopplungskonstanten sind in Tab. 16 zusammengestellt.

Diese Ergebnisse zeigen, daß beim Ersatz von Brom durch Jod die Methylresonanzen in CH_3AsX_2 deutlich nach niedrigerem Feld verschoben werden. Bei den Verbindungen $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{AsX}_2$ beobachtet man eine ähnliche Verschiebung für die Methylenprotonen. Sie ist jedoch nur geringfügig und kehrt sich bei den Methylprotonen praktisch um. Dieses Ergebnis überrascht, denn die größere elektronenabziehende Kraft von den beiden Halogenen besitzt Brom. Demgemäß sollte Brom weniger abschirmend wirken als Jod und die Resonanzen der Bromverbindungen wären bei niedrigerem Feld zu erwarten als die der Jodverbindungen. Das Verhalten ist jedoch identisch mit dem, das für Alkylhalogenide mit Elementen der 4. Hauptgruppe gefunden wurde. Möglicherweise sind diese Erscheinungen auf magnetische Anisotropie-Effekte ⁵⁶⁾ zurückzuführen.

56) K. M. Mackay und R. Watt, J. Organometal. Chem. 6,

TABELLE 16

¹H-NMR-Daten der Alkyl-halogen-arsine

Verbindung	chemische Verschiebung *)			Kopplungskonst. J(H-H') (Hz)	Integration
	τ(As-CH ₃)	τ(C-CH ₂ As)	τ(As-CH ₂ -As)	τ(C-CH ₃)	
CH ₃ AsBr ₂	7,45 S				
CH ₃ AsJ ₂	6,98 S				
C ₂ H ₅ AsBr ₂		7,28 Q		8,52 T	2 : 3,24
C ₂ H ₅ AsJ ₂		7,20 Q		8,63 T	2 : 3,04
CH ₂ (AsBr ₂) ₂			5,69 S		
CH ₂ [As(OH ₃) ₂] ₂	7,98 S		7,06 S		
CH ₂ [As(C ₆ H ₅) ₂] ₂			7,48 S		
CH ₃ C(CH ₂ AsJ ₂) ₃		6,16 S		8,31 S	6 : 1,04
					**)

Abkürzungen: S = Singulett, T = Triplett, Q = Quartett; *) Die Verbindungen wurden in CDCl₃ gelöst, innerer Standard TMS. **) Wegen zu schlechter Löslichkeit keine zuverlässigen Integrationswerte.

Eine entsprechende Tendenz in der chemischen Verschiebung nach niedrigerem Feld stellt man auch bei den Methylenprotonen der Verbindungen $\text{CH}_2(\text{AsR}_2)_2$ fest, wenn man von $\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$ über $\text{R} = \text{CH}_3$ zu $\text{R} = \text{Br}$ übergeht. Die chemische Verschiebung der Methylenprotonen in $\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{AsJ}_2)_3$ liegt zwischen den Werten für die Methylenprotonen in $\text{C}_2\text{H}_5\text{AsJ}_2$ und $\text{CH}_2(\text{AsBr}_2)_2$.

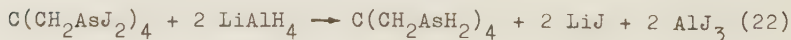
IV. Umsetzungen der polytertiären Alkyl-jod-arsine

Die Methode der selektiven Spaltung von Arsen-Kohlenstoff-Bindungen eröffnet für die präparative Arsenchemie einige interessante Aspekte. Auf diese Weise werden aliphatische Organo-jod-arsine zugänglich, die sonst nur schwer oder überhaupt nicht darzustellen sind. Sie können wiederum als Ausgangsmaterialien für weitere Synthesen dienen.

1. Reaktion von $C(CH_2AsJ_2)_4$ mit $LiAlH_4$

1.1. Präparative Ergebnisse

Bereits früher konnte gezeigt werden, daß Alkyl-jod-arsine sich prinzipiell mit Lithiumalanat zu den entsprechenden Alkylarsenwasserstoffen reduzieren lassen ^{57,58}). Allerdings wurden bisher nur wenige Beispiele bekannt. Auch handelte es sich fast ausschließlich um monofunktionelle Arsenwasserstoff-Derivate ⁵⁸). Reduziert man dagegen $C(CH_2AsJ_2)_4$ mit Lithiumalanat, so erhält man nach Gleichung (22) das tetraprimäre Arsin $C(CH_2AsH_2)_4$.



57) G. O. Doak und L. D. Freedman, Organometallic Compounds of Arsenic, Antimony and Bismuth, S. 120, John Wiley, New York (1970).

58) Loc. cit. 14) Seite 182.

Zwar sind die Analysenwerte für diese äußerst luftempfindliche, stark übelriechende Verbindung nicht zufriedenstellend, jedoch konnte sie eindeutig massenspektroskopisch identifiziert werden (s. folgendes Kapitel).

Das IR-Spektrum von $C(CH_2AsH_2)_4$ zeigt eine sehr intensive Bande der $\nu(AsH)$ -Valenzschwingung bei 2090 cm^{-1} (sst). In der Literatur werden Werte für (AsH) -Valenzschwingungen mit 2102 cm^{-1} für CH_3AsH_2 ⁵⁹⁾ und mit 2123 cm^{-1} , 2116 cm^{-1} für AsH_3 ⁶⁰⁾ angegeben.

1.2. Massenspektrum von $C(CH_2AsH_2)_4$

Im Massenspektrum von $C(CH_2AsH_2)_4$ (Tab. 17) findet man neben dem Molekülion (m/e 376) eine Serie von Fragmentionen (m/e 372 bis 369), die dadurch entstehen, daß schrittweise am Arsen gebundener Wasserstoff aus dem Molekülion abgespalten wird. Dabei bilden sich As-As-Bindungen aus, wobei spirocyclische (m/e 373, 296, 295, 143), bicyclische (m/e 372, 281) und tricyclische (m/e 371, 370, 369) Fragmentationen entstehen. Einige Fragmentierungsschritte sind durch metastabile Übergänge belegt. Dieses Fragmentierungsverhalten läßt sich durchaus mit dem des $C(CH_2AsJ_2)_4$ vergleichen, so daß die Existenz des Tetrakis(arsinomethyl)methans als gesichert erscheint, wenngleich eine analysenreine Isolierung noch nicht möglich war.

59) A.B. Harvey und M. K. Wilson, J. Chem. Phys. 44, 3535 (1966).

60) T. L. Duncan und I. M. Mills, Spectrochim. Acta 20, 523 (1964).

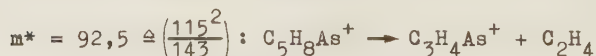
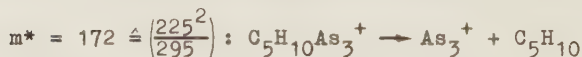
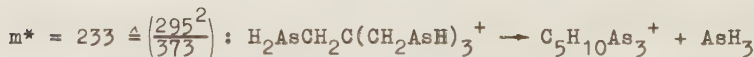
TABELLE 17

Massenspektrum von $C(CH_2AsH_2)_4$

(Direkteinlaß $30^\circ C$, Quellentemperatur $150^\circ C$)

Ion	m/e	Int.	Ion	m/e	Int.
$C(CH_2AsH_2)_4^+$	376	<1	$CH_2As_3^+$	239	11
$(H_2AsCH_2)_2C(CH_2AsH)_2^+$	374	<1	As_3^+	225	71
$H_2AsCH_2C(CH_2AsH)_3^+$	373	1	$C_4H_7As_2^+$	205	3
$C(CH_2AsH)_4^+$	372	1	$CHAs_2^+$	163	11
$H_2AsCH_2C(CH_2As)_3H^+$	371	7	$H_2As_2^+$	152	1
$H_2AsCH_2C(CH_2As)_3^+$	370	7	HAs_2^+	151	10
$H_2As=CHC(CH_2As)_3^+$	369	100	As_2^+	150	14
$H_2As_4^+$	302	12	$C_5H_9As^+$	144	17
HAs_4^+	301	10	$C_5H_8As^+$	143	30
$C_5H_{11}As_3^+$	296	34	$C_4H_6As^+$	129	23
$C_5H_{10}As_3^+$	295	60	$C_4H_4As^+$	127	13
$C_4H_7As_3^+$	281	41	$C_3H_4As^+$	115	20

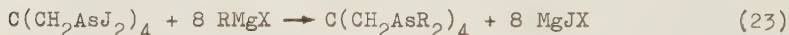
Metastabile Übergänge:



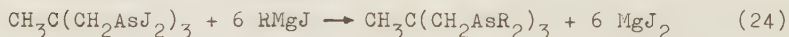
2. Reaktionen polytertiärer Alkyl-jod-arsine mit Grignard- verbindungen zu polytertiären Alkylarsinen

2.1. Präparative Ergebnisse

Setzt man Tetrakis(dijodarsinomethyl)methan mit Methylmagnesiumjodid um [Gl. (23)], so erhält man das Tetrakis(dimethylarsinomethyl)methan, das bisher auf anderem Wege nicht erhalten werden konnte und das als Komplexligand von Interesse ist. Entsprechend erhält man bei der Reaktion von Tetrakis(dijodarsinomethyl)methan mit Äthylmagnesiumbromid das Tetrakis(diäthylarsinomethyl)methan. 1,1,1-Tris(dijodarsinomethyl)äthan gibt schließlich mit Methylmagnesiumjodid das bereits von Nyholm et al. ⁶¹⁾ bzw. von Phillips et al. ⁶²⁾ aus $\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{Br})_3$ und $\text{NaAs}(\text{CH}_3)_2$ dargestellte 1,1,1-Tris(dimethylarsinomethyl)äthan [Gl. (24)].



a) $\text{R} = \text{CH}_3$, $\text{X} = \text{J}$; b) $\text{R} = \text{C}_2\text{H}_5$, $\text{X} = \text{Br}$.



$\text{R} = \text{CH}_3$

$\text{C}[\text{CH}_2\text{As}(\text{CH}_3)_2]_4$, $\text{C}[\text{CH}_2\text{As}(\text{C}_2\text{H}_5)_2]_4$ und $\text{CH}_3\text{C}[\text{CH}_2\text{As}(\text{CH}_3)_2]_3$ sind farblose, übelriechende Substanzen, die sehr

61) R. D. Feltham, A. Kasenally und R. S. Nyholm, J. Organometal. Chem. 7, 285 (1967).

62) J. K. Phillips und J. H. Vis, Can. J. Chem. 45, 675 (1967).

oxidationsempfindlich sind und sich gut in organischen Solventien lösen. Der monomere Bau folgt aus den Massenspektren (s. nachfolgendes Kapitel).

2.2. Massenspektren der tri- und tetratertiären Organoarsenverbindungen

Die Massenspektren von $\text{CH}_3\text{C}[\text{CH}_2\text{As}(\text{CH}_3)_2]_3$ ^{61,62)} und $\text{CH}_3\text{C}[\text{CH}_2\text{As}(\text{C}_6\text{H}_5)_2]_3$ ^{24,25)} sind bisher noch nicht beschrieben. Da diese Verbindungen im Rahmen der vorliegenden Arbeit als Ausgangsmaterialien für weitere Synthesen dienen und teilweise auf anderem Wege als in der Literatur ^{61,62)} beschrieben dargestellt wurden, erschien es sinnvoll, ihre Massenspektren aufzunehmen. Sie werden denen der neu dargestellten tetratertiären Arsine $\text{C}[\text{CH}_2\text{As}(\text{CH}_3)_2]_4$ und $\text{C}[\text{CH}_2\text{As}(\text{C}_2\text{H}_5)_2]_4$ gegenübergestellt (Tabelle 18 - 21, Fig. 12 - 15).

Bei den tri- und tetratertiären Organoarsenverbindungen führt der massenspektroskopische Abbau wiederum zu Fragmentationen, die As-As-Bindungen enthalten. Dadurch ergeben sich plausibel bei $\text{CH}_3\text{C}[\text{CH}_2\text{As}(\text{CH}_3)_2]_3$, $\text{CH}_3\text{C}[\text{CH}_2\text{As}(\text{C}_6\text{H}_5)_2]_3$, $\text{C}[\text{CH}_2\text{As}(\text{CH}_3)_2]_4$ und $\text{C}[\text{CH}_2\text{As}(\text{C}_2\text{H}_5)_2]_4$ interessante bi- und tricyclische Strukturen (Fig. 12 - 15). Das Ion m/e 443 (siehe Fig. 14) tritt auch als doppelt geladenes Ion mit beachtlicher Intensität auf. Die Ionen mit Cyclotriarsanstrukturen m/e 294 und 279 treten im Massenspektrum von $\text{CH}_3\text{C}[\text{CH}_2\text{As}(\text{CH}_3)_2]_3$, letzteres auch im Spektrum von $\text{CH}_3\text{C}[\text{CH}_2\text{As}(\text{C}_6\text{H}_5)_2]_3$ auf (Tab. 18 und 19, Fig. 12 und 13).

Die Abspaltung von Äthan beim massenspektroskopischen Abbau von $\text{CH}_3\text{C}[\text{CH}_2\text{As}(\text{CH}_3)_2]_3$ und $\text{C}[\text{CH}_2\text{As}(\text{CH}_3)_2]_4$ sowie von Butan bei der Fragmentierung des $\text{C}[\text{CH}_2\text{As}(\text{C}_2\text{H}_5)_2]_4$ ist begünstigt; der Austritt dieser Neutralfragmente läßt sich durch metastabile Übergänge belegen. Dieser Abbau führt zur Bildung von As-As-Bindungen und letztlich zu As_3 -Clusterverbindungen.

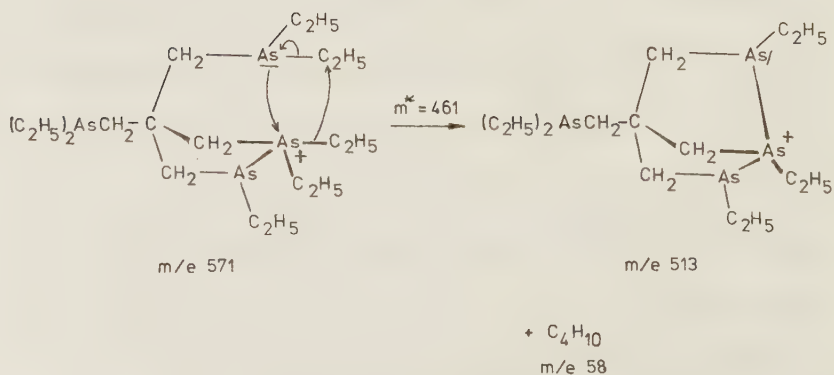
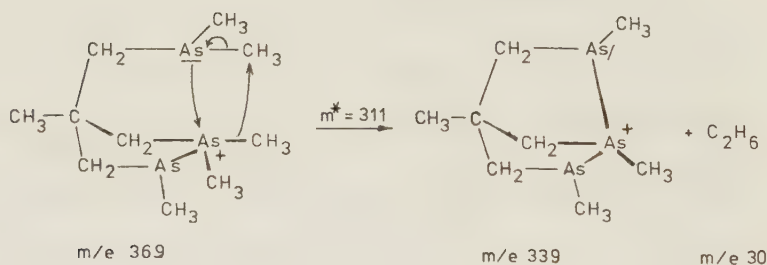


TABELLE 18

Massenspektrum von $\text{CH}_3\text{C}[\text{CH}_2\text{As}(\text{CH}_3)_2]_3$ (Schlüsselionen)
(Direkteinlaß 15°C , Quellentemperatur $\sim 250^\circ\text{C}$)

Ion	m/e	Int.	Ion	m/e	Int.
$\text{CH}_3\text{C}[\text{CH}_2\text{As}(\text{CH}_3)_2]_3^+$	384	<1	$\text{C}_7\text{H}_{15}\text{As}_2^+$	249	17
$\text{C}_{11}\text{H}_{26}\text{As}_3^+$	383	1	$(\text{CH}_3)_4\text{As}_2^+$	210	4
$\text{C}_{10}\text{H}_{24}\text{As}_3^+$	369	100	$(\text{CH}_3)_3\text{As}_2^+$	195	74
$\text{C}_9\text{H}_{20}\text{As}_3^+$	353	1	$\text{C}_2\text{H}_5\text{As}_2^+$	179	8
$\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{AsCH}_3)_3^+$	339	10	$\text{C}_6\text{H}_{12}\text{As}^+$	159	26
$\text{C}_6\text{H}_{12}\text{As}_3^+$	309	2	$\text{C}_4\text{H}_6\text{As}^+$	129	5
$\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{As})_3^+$	294	«1	$(\text{CH}_3)_3\text{As}^+$	120	2
$\text{C}(\text{CH}_2\text{As})_3^+$	279	9	$(\text{CH}_3)_2\text{As}^+$	105	42
$\text{C}_8\text{H}_{19}\text{As}_2^+$	265	14	CH_3As^+	90	8
$\text{C}_8\text{H}_{18}\text{As}_2^+$					

Metastabile Übergänge:

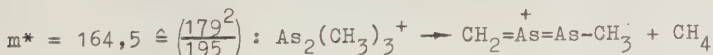
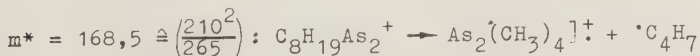
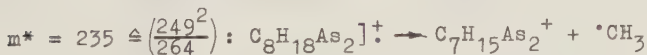
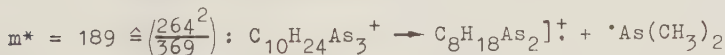
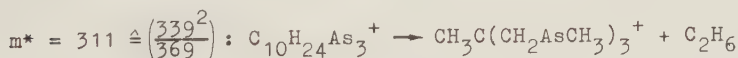


TABELLE 19

Massenspektrum von $\text{CH}_3\text{C}[\text{CH}_2\text{As}(\text{C}_6\text{H}_5)_2]_3$ (Schlüsselionen)
(Direkteinlaß 150°C , Quellentemperatur $\sim 230^\circ\text{C}$)

Ion	m/e	rel. Int.
$\text{CH}_3\text{C}[\text{CH}_2\text{As}(\text{C}_6\text{H}_5)_2]_3]^+$	756	3
$\text{C}_{35}\text{H}_{34}\text{As}_3^+$	679	65
$\text{C}_{29}\text{H}_{29}\text{As}_3$	602	1
$\text{C}_{29}\text{H}_{29}\text{As}_2^+$	527	1
$\text{C}_{23}\text{H}_{24}\text{As}_3^+$	525	1
$\text{C}_{23}\text{H}_{24}\text{As}_2]^+$	450	1
$\text{C}_{17}\text{H}_{19}\text{As}_3]^+$	448	1
$(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{As}_3^+$	379	6
$\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{As}_3^+$	371	2
$\text{C}_6\text{H}_5\text{As}_3^+$	302	1
$\text{C}(\text{CH}_2\text{As})_3^+$	279	76
$(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{As}^+$	229	48
$(\text{C}_6\text{H}_4)_2\text{As}^+$	227	36
$\text{As}_2]^+$	150	100
$\text{C}_5\text{H}_9\text{As}]^+$	144	6

metastabiler Übergang:

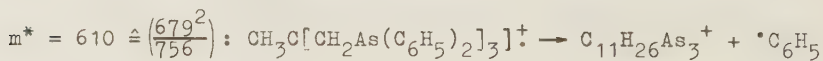


TABELLE 20

Massenspektrum von $C[CH_2As(CH_3)_2]_4$ (Schlüsselionen)

(Direkteinlaß $15^\circ C$, Quellentemperatur $240^\circ C$)

Ion	m/e	rel.Int.	Ion	m/e	rel.Int.
$C[CH_2As(CH_3)_2]_4^+$	488	1	$As_3H_4^+$	229	10
$C_{13}H_{31}As_4^+$	487	1	$(CH_3)_3As_2^+$	195	35
$C_{12}H_{29}As_4^+$	473	100	$C_7H_{14}As^+$	173	10
$C_{11}H_{25}As_4^+$	457	5	$CH_3As_2^+$	165	4
$C_{10}H_{23}As_4^+$	443	40	$C_6H_{10}As^+$	157	4
$C_8H_{17}As_4^+$	413	3	$C_5H_8As^+$	143	6
$C_6H_{11}As_4^+$	383	<1	$C_4H_6As^+$	129	6
$C_{10}H_{24}As_3^+$	369	9	$As(CH_3)_3^+$	120	5
$C_9H_{20}As_3^+$	353	10	$(CH_3)_2As^+$	105	15
$C_8H_{18}As_3^+$	339	1	$C_2H_4As^+$	103	10
$C_8H_{17}As_2^+$	263	12	CH_3As^+	90	5
$C_7H_{15}As_2^+$	249	6			

Metastabile Übergänge:

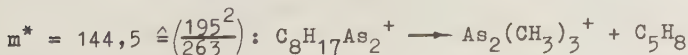
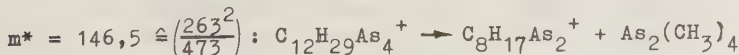
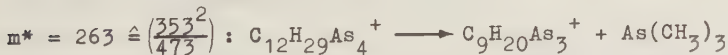
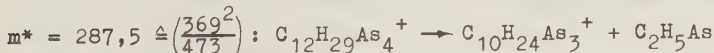
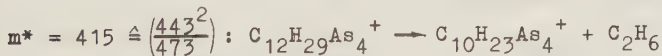
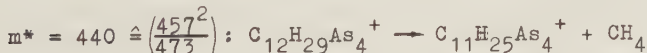
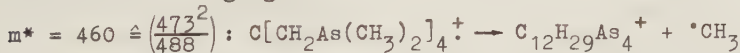
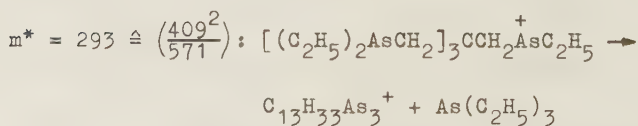
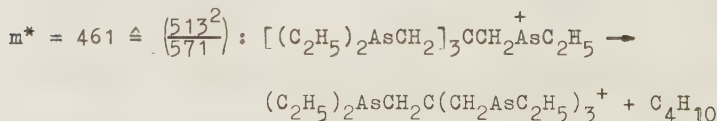


TABELLE 21

Massenspektrum von $C[CH_2As(C_2H_5)_2]_4$ (Schlüsselionen)
(Direkteinlaß $90^\circ C$, Quellentemperatur $280^\circ C$)

Ion	m/e	rel. Int.
$C[CH_2As(C_2H_5)_2]_4^+$	600	1
$C_{21}H_{47}As_4^+$	599	1
$[(C_2H_5)_2AsCH_2]_3CCH_2AsC_2H_5^+$	571	100
$C_{17}H_{37}As_4^+$	541	1
$(C_2H_5)_2AsCH_2C(CH_2AsC_2H_5)_3^+$	513	28
$C(CH_2AsC_2H_5)_4^+$	484	1
$(C_2H_5AsCH_2)_3CCH_2As^+$	455	10
$C_{10}H_{19}As_4^+$	439	5
$C_9H_{17}As_4^+$	425	27
$C_{13}H_{33}As_3^+$	409	58
$C_{11}H_{24}As_3^+$	381	8
$C_9H_{18}As_3^+$	351	27
$C_8H_{16}As_3^+$	337	5
$C_{11}H_{23}As_2^+$	305	18
$As_2(C_2H_5)_3^+$	237	5

metastabile Übergänge:



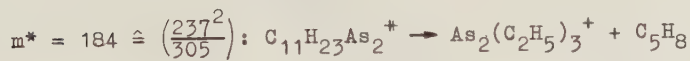
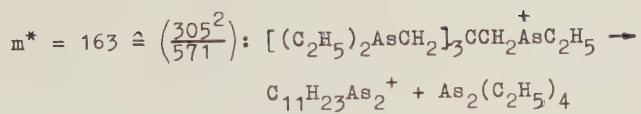




Fig. 13
Fragmentierungsschema der Verbindung
 $\text{CH}_3\text{C}[\text{CH}_2\text{As}(\text{C}_6\text{H}_5)_2]_3$

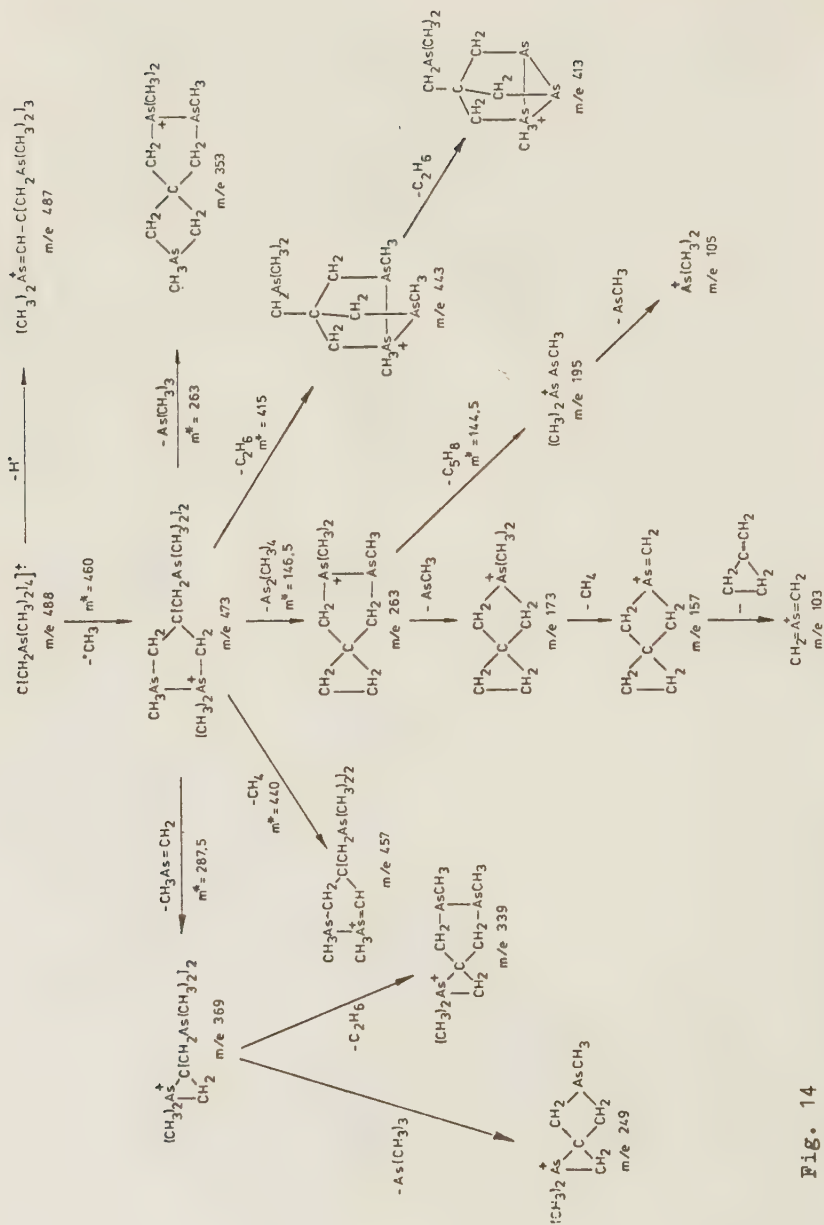


Fig. 14

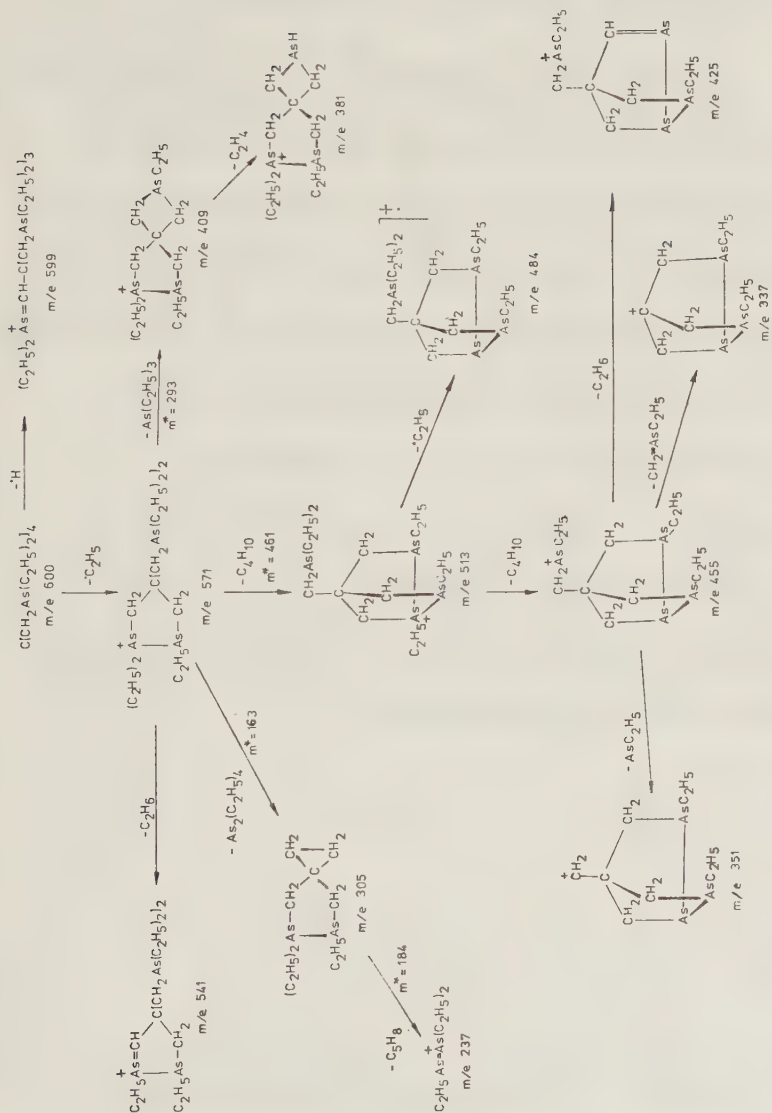


Fig. 15: Fragmentierungsschema von $C[CH_2As(C_2H_5)_2]_4$

2.3. ^1H -NMR-Spektren der polytertiären Alkylarsine

Die Signale der As-CH_3 -Methylprotonen in $\text{C}[\text{CH}_2\text{As}(\text{CH}_3)_2]_4$ und $\text{CH}_3\text{C}[\text{CH}_2\text{As}(\text{CH}_3)_2]_3$ haben erwartungsgemäß etwa die gleiche chemische Verschiebung, während die Signale der Methylprotonen in $\text{CH}_2[\text{As}(\text{CH}_3)_2]_2$ deutlich nach niedrigerem Feld verschoben sind. Die Signale der Methylenprotonen in $\text{C}[\text{CH}_2\text{As}(\text{CH}_3)_2]_4$ sind gegenüber denen in $\text{CH}_3\text{C}[\text{CH}_2\text{As}(\text{CH}_3)_2]_3$ nur geringfügig, diejenigen in $\text{CH}_2[\text{As}(\text{CH}_3)_2]_2$ jedoch wiederum deutlich nach niederem Feld verschoben. Die chemische Verschiebung und die Integrationswerte der untersuchten Verbindungen sind in Tabelle 22 zusammengestellt.

Zum Vergleich wurden die ^1H -NMR-Daten des bereits von Phillips et al. ⁶²⁾ vermessenen $\text{CH}_3\text{C}[\text{CH}_2\text{As}(\text{CH}_3)_2]_3$ mit herangezogen und das von K. Sommer ⁶³⁾ bereits früher synthetisierte $\text{CH}_2[\text{As}(\text{CH}_3)_2]_2$ ^1H -NMR-spektroskopisch untersucht; desgleichen sind die ^1H -NMR-Daten der entsprechenden Phenylderivate aufgeführt.

63) K. Sommer, Z. Anorg. Allg. Chem. 377, 278 (1970).

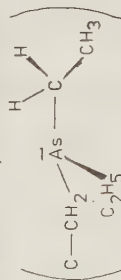
TABELLE 22

¹H-NMR-Daten der polytertiären Alkylarsine

Verbindung:	Chemische Verschiebung *)				Integration, in der Reihenfolge der Spalten von links nach rechts
	$\tau(\text{As}-\text{CH}_3)$ bzw. $\tau(\text{As}-\text{CH}_2-\text{CH}_3)$	$\tau(\text{C}-\text{CH}_2-\text{As})$ bzw. $\tau(\text{As}-\text{CH}_2-\text{As})$	$\tau(\text{C}-\text{CH}_3)$	$\tau(\text{H}_{\text{arom.}})$	
$\text{CH}_2[\text{As}(\text{CH}_3)_2]_2$	7,98 S	7,06 S			6 : 1,04
$\text{CH}_3\text{C}[\text{CH}_2\text{As}(\text{CH}_3)_2]_3$	9,05 S	8,27 S	8,94 S		6 : 1,72 : 0,88
$\text{C}[\text{CH}_2\text{As}(\text{CH}_3)_2]_4$	9,04 S	8,20 S			3 : 0,96
$\text{C}[\text{CH}_2\text{As}(\text{C}_2\text{H}_5)_2]_4$	Kompl. Mult. ** bei ca. $\tau = 9$	8,32			5 : 1
$\text{CH}_2[\text{As}(\text{C}_6\text{H}_5)_2]_2$		7,48 S		2,81 M	0,83 : 10
$\text{CH}_3\text{C}[\text{CH}_2\text{As}(\text{C}_6\text{H}_5)_2]_3$		7,66 S	8,95 S	2,76 M	1,86 : 1 : 10
$\text{C}[\text{CH}_2\text{As}(\text{C}_6\text{H}_5)_2]_4$		7,63 S		2,77 M	0,72 : 5

S = Singulett, M = Multipllett, *) Die Verbindungen wurden in CDCl_3 gelöst, innererStandard: TMS; **) Ursache: Aufspaltung und Überlagerung der Signale der CH_2 - und CH_3 -

Protonen. Außerdem sind für jede



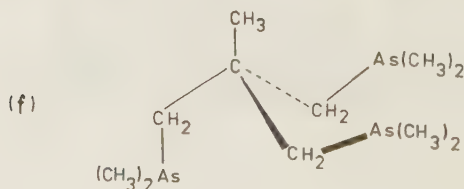
-Gruppe verschiedene rotations-

isomere Anordnungen möglich, die u. U. wegen sterischer Hinderung in Lösung stabil sind.

2.4. IR- und Ramanspektren der tri- und tetratertiären

Alkylarsine

Die charakteristischen IR- und Ramanbanden der Verbindungen $\text{CH}_3\text{C}[\text{CH}_2\text{As}(\text{CH}_3)_2]_3$ und $\text{C}(\text{CH}_2\text{AsR}_2)_4$ ($\text{R} = \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5$) sind in Tabelle 23 zusammengefaßt. Die Zuordnungen zu den einzelnen Schwingungsformen sind als sicher anzusehen und beziehen sich auf die eingehenden IR- und Raman-spektroskopischen Untersuchungen bei den eingangs beschriebenen Verbindungen $(\text{CH}_3)_2\text{AsJ}$, CH_3AsX_2 ($\text{X} = \text{Br}, \text{J}$), $\text{CH}_2(\text{AsX}_2)_2$, $(\text{CH}_2\text{AsJ}_2)_2$, $\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{AsX}_2)_3$ und $\text{C}(\text{CH}_2\text{AsJ}_2)_4$. Trotz Raman-Polarisationsmessungen erlauben die sehr bandenreichen Spektren keine eindeutigen Strukturaussagen. Dies gilt insbesondere für die Verbindungen des Typs $\text{C}(\text{CH}_2\text{AsR}_2)_4$ ($\text{R} = \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5$). Es kann lediglich festgestellt werden, daß allgemein die Symmetrie des partiell oder vollständig substituierten Neopentangerüsts $\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2-)_3$ und $\text{C}(\text{CH}_2-)_4$ gleich oder größer C_s ist, da neben polarisierten Banden auch depolarisierte Linien im Raman-Spektrum beobachtet werden. Für die $\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2-)_3$ -Gruppierung sind unter Zugrundelegung einer C_s -Symmetrie folgende Gerüstschwingungen zu erwarten: $\nu(\text{CCH}_3)$ A' , $3 \nu(\text{CCH}_2)$ $2 \text{A}' + \text{A}''$, $3 \delta(\text{CC}_3)$ $2 \text{A}' + \text{A}''$ und $2 \rho(\text{CC}_3)$ $\text{A}' + \text{A}''$. Von diesen sind die Schwingungen der Rasse A' im Raman-Effekt polarisiert. Diese Erwartungen werden für $\text{CH}_3\text{C}[\text{CH}_2\text{As}(\text{CH}_3)_2]_3$ sehr gut erfüllt, so daß die Struktur (f) vorgeschlagen wird.



Bei den AsC-Valenzschwingungen wird die insgesamt zu erwartende Zahl von 9 Valenzschwingungen nicht beobachtet. Allerdings sind in diesem Bereich ($650 - 500 \text{ cm}^{-1}$) die Zuordnungen auch schwierig, da Überlappungen mit den $\rho(\text{CH}_2)$ stattfinden (Tab. 23).

TABELLE 23

IR- und Raman-Spektren von $\text{CH}_3\text{C}[\text{CH}_2\text{As}(\text{CH}_3)_2]_3$ und $\text{C}(\text{CH}_2\text{AsR}_2)_4$ ($\text{R} = \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5$) in cm^{-1}

Verbindung: Spektrum: Phase:	$\text{CH}_3\text{C}[\text{CH}_2\text{As}(\text{CH}_3)_2]_3$		$\text{C}[\text{CH}_2\text{As}(\text{CH}_3)_2]_4$		$\text{C}[\text{CH}_2\text{As}(\text{C}_2\text{H}_5)_2]_4$	
	IR Film	Raman flüssig	IR KBr/Nujol*)	Raman flüssig	IR Film	Raman flüssig
$\nu(\text{CH}_3)$ und $\nu(\text{CH}_2)$	2985 st 2960 m-st, Sch 2920 st 2895 m-st, Sch 2820 m	2951 s-m 2925 ss 2880 st 2866 m Sch	2995 s 2920 s-m 2900 Sch 2830 s		2960 sst 2930 sst 2910 st Sch 2877 st 2830 s-m Sch	2945 m Sch 2922 sst 2903 sst 2866 st 2725 m 1456 m
$\delta_{\text{as}}(\text{CH}_3)$ [COH_3] $\delta_{\text{as}}(\text{CH}_3)$ [AsCH_3] und $\delta(\text{CH}_2)$ [AsCH_2] $\delta_{\text{s}}(\text{CH}_3)$ [COH_3]	1460 m 1428 Sch 1415 st - b 1408 Sch 1369 m-st	2787 s 1447 s 1408 m 1398 m Sch 1358 ss	1432 Sch 1414 m - b 1408 m Sch		1456 st 1435 s 1418 s Sch 1407 m-st 1378 m-st	1420 s 1402 s-m 1375 s

Fortsetzung der Tab. 23 auf Seite 87.

Fortsetzung von Tabelle 23

Verbindung: Spektrum: Phase:	$\text{CH}_3\text{C}[\text{CH}_2\text{As}(\text{OH}_3)_2]_3$		$\text{C}[\text{OH}_2\text{As}(\text{CH}_3)_2]_4$		$\text{C}[\text{CH}_2\text{As}(\text{C}_2\text{H}_5)_2]_4$	
	IR Film	Raman flüssig	IR KBr/Nujol [*]	Raman flüssig	IR Film	Raman flüssig
$\delta_s(\text{CH}_3)$ $[\text{AsCH}_3]$ und $\nu(\text{CH}_2)$	1261 m-st 1242 s-m	1266 Sch] 1246 st] 1230 m	1264 m 1242 s		1257 m 1223 Sch] 1213 m-st]	1250 s 1225 m-st
	1195 ss 1175 s	1187 s-m 1166 s	1194 s		1191 s	1190 ss
$\tau(\text{CH}_2)$	1144 s Sch] 1133 s, b]		1148 s		1145 s 1120 ss Sch]	1140 ss
	1104 s					
$\nu(\text{CC})$	1075 Sch] 1062 s, b]	1075 ss 1056 ss			1070 ss	1078 ss
	1022 m	1015 s, dp 992 s, p	1033 s-m 983 s-m		1033 m-st 990 m	1025 s, b, p 999 s-m

Fortsetzung der Tab. 23 auf Seite 88.

Fortsetzung von Tabelle 23

Verbindung: Spektrum: Phase:	$\text{CH}_3\text{C}[\text{CH}_2\text{As}(\text{OH}_3)_2]_3$		$\text{C}[\text{CH}_2\text{As}(\text{OH}_3)_2]_4$		$\text{C}[\text{CH}_2\text{As}(\text{C}_2\text{H}_5)_2]_4$	
	IR Film	Raman flüssig	IR KBr/Nujol*)	Raman flüssig	IR Film	Raman flüssig
$\text{p}(\text{CH}_3) [\text{CCH}_3]$	952 ss	941 Sch dp			972 m	972 s, b
	935 ss	931 s-m dp				
$\text{p}(\text{CH}_3) [\text{AsCH}_3]$	890 sst	883 s, p	890 st			
	860 st	851 Sch, p	863 m-st			
	841 m-st Sch	829 s, dp	841 m-st			
$\text{p}(\text{CH}_2) [\text{AsCH}_2]$	790 s	778 Sch	791 ss		808 m-st	
		766 s-m dp	765 s		786 m	784 s
					761 Sch	
					738 st	
$\text{p}(\text{CH}_2)$	697 s Sch	693 m, p			726 m-st Sch	728 ss
und/oder	672 s		677 s-m		696 m	699 ss
$\text{v}(\text{AsC})$	660 s	658 m, dp	650 s-m		655 ss	668 Sch
						651 s-m

Fortsetzung der Tab. 23 auf Seite 89.

Fortsetzung von Tabelle 23

Verbindung: Spektrum: Phase:	$\text{CH}_3\text{C}[\text{CH}_2\text{As}(\text{CH}_3)_2]_3$		$\text{C}[\text{CH}_2\text{As}(\text{CH}_3)_2]_4$		$\text{C}[\text{CH}_2\text{As}(\text{C}_2\text{H}_5)_2]_4$	
	IR Film	Raman flüssig	IR KBr/Nujol ^{*)}	Raman flüssig	IR Film	Raman flüssig
$\nu(\text{AsC})$		638 s-m, p	618 s		592 s Sch	592 m, p
	581 m-st	609 m, p	580 m-st	580 Sch ^{***)}	561 sst	562 st, dp
	573 m	568 sst, dp, b	570 m Sch	570 s-m ^{***)}	550 st Sch	551 sst, p
$\delta(\text{CC}_3)$ bzw. $\delta(\text{CC}_4)$			483 ss		537 m Sch	537 st, p
		463 s, p ^{**)}			480 s-m	474 s
		435 s, p ^{**)}			468 s-m	423 ss
$\delta(\text{CAsC})$ bzw. $\delta(\text{CAsC})$		413 s, p ^{**)}				
		348 m, p ^{**)}	373 s, b		371 m	369 s
		316 m, p			330 s-m	
$\delta(\text{CAsC})$	284 s	287 s, p			320 s Sch	316 Sch
	256 s	262 s Sch, p			310 Sch	300 s-m ^{b)}
	249 s	234 st, dp			290 Sch	275 Sch

Fortsetzung der Tab. 23 auf Seite 90

Fortsetzung von Tabelle 23

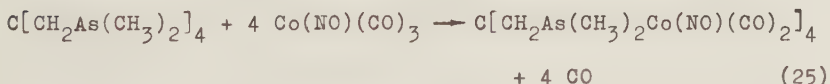
Verbindung: Spektrum: Phase:	$\text{CH}_3\text{C}[\text{CH}_2\text{As}(\text{CH}_3)_2]_3$		$\text{C}[\text{CH}_2\text{As}(\text{CH}_3)_2]_4$		$\text{C}[\text{CH}_2\text{As}(\text{C}_2\text{H}_5)_2]_4$	
	IR Film	Raman flüssig	IR KBr/Nujol [*]	Raman flüssig	IR Film	Raman flüssig
$\delta(\text{CAsC})$		213 Sch, dp]				
Gerüst-		172 m Sch, dp]				
schwingungen		153 sst, p]				
$(\text{CH}_3\text{-Torsion?})$		130 m-st, p				128 s

Abkürzungen wie Tab. 1 und 10; *) Oberhalb 700 cm^{-1} fest in KBr, unterhalb 700 cm^{-1} in Nujol suspendiert. **) Polarisationsgrad nicht eindeutig feststellbar. ***) weitere Banden konnten wegen Fluoreszenz nicht eindeutig identifiziert werden.

3. Ein Kobaltnitrosyldicarbonylkomplex des Tetrakis- (dimethylarsinomethyl)methans

3.1. Präparative Ergebnisse

Im Kobaltnitrosylcarbonyl läßt sich eine Carbonylgruppe besonders leicht durch einen anderen, etwa P- oder As-haltigen Liganden ersetzen ⁶⁴⁾. Setzt man Tetrakis(dimethylarsinomethyl)methan in Benzol mit einem Überschuß an Kobaltnitrosylcarbonyl um, so erhält man nach Gleichung (25) Tetrakis(nitrosyldicarbonylkobalt-dimethylarsinomethyl)methan.



Die orangerote Verbindung ist in CCl_4 , CHCl_3 , CH_2Cl_2 und Benzol gut löslich und auf Grund des Massenspektrums monomer gebaut.

3.2. Massenspektrum

Das Massenspektrum mit den charakteristischen Fragmentationen ist in Tabelle 24 zusammengestellt. Es sind die Signale des Spektrums nur etwa bis zur Masse m/e 722 [Ligand $\cdot 2 \text{Co}(\text{NO})(\text{CO})_2^+$] genau auszuzählen, da die Auflösung und die Intensitäten bei höheren Massen erheblich schlechter werden. Die Ursache dafür ist das hohe Molekulargewicht

64) M. Dub, Organometallic Compounds, Vol. III S. 19, Springer-Verlag Berlin, 1968.

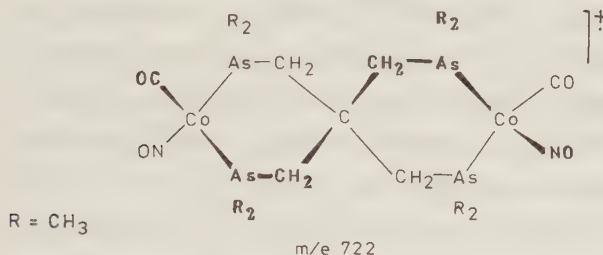
(M^+ $m/e = 1068$) und die damit verbundene geringe Flüchtigkeit und Zersetzlichkeit der Verbindung bei höheren Temperaturen. Dennoch kann man zweifelsfrei das unscharfe Signal bei $m/e = 1068$ dem Molekülion, ein weiteres bei $m/e = 1012$ dem Ion $(M - 2 CO)^+$ zuordnen. Die größte Intensität weisen Fragmentionen des Liganden auf (Basepeak: Ligand - CH_3).

TABELLE 24

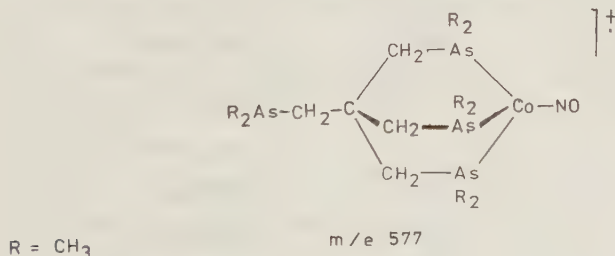
Massenspektrum von $C[CH_2As(CH_3)_2Co(NO)(CO)_2]_4$ (Schlüsselionen) [Direkteinlaß $140^\circ C$ (* $220^\circ C$), Quellentemperatur $\sim 180^\circ C$]

Ion	m/e	rel. Int.
$C[CH_2As(CH_3)_2Co(NO)(CO)_2]_4^+$	1068	1*
$C[CH_2As(CH_3)_2]_4Co_4(NO)_4(CO)_6^+$	1012	1*
$C[CH_2As(CH_3)_2]_4Co_2(NO)_2(CO)_2^+$	722	2*
$C[CH_2As(CH_3)_2]_4Co_2(NO)_2(CO)^+$	694	5
$C[CH_2As(CH_3)_2]_4Co_2(NO)_2^+$	666	1
$\begin{array}{c} CH_3As-CH_2 \\ \\ CH_3As-CH_2 \end{array} C[CH_2As(CH_3)_2]_2Co_2(NO)_2^+$	636	2
$C[CH_2As(CH_3)_2]_4Co(NO)^+$	577	44
$C[CH_2As(CH_3)_2]_4Co^+$	547	27
$CH_3AsCH_2C[CH_2As(CH_3)_2]_3^+$	473	1000

Der Komplex wird durch schrittweise Abspaltung von CO abgebaut. Die Nitrosylgruppen sind fester am Kobalt gebunden; dies steht auch im Einklang mit der Reaktionsweise des Kobalt-nitrosylcarbonyls, dessen CO-Gruppen sich im Gegensatz zur NO-Gruppe relativ leicht substituieren lassen. Eine verhältnismäßig stabile Gruppierung liegt im vermutlich spirocyclisch gebauten Fragment m/e 722 vor:



Ein weiteres interessantes Bruchstückion ist das Fragment m/e 577, das mit größerer Häufigkeit auftritt (rel. Int. 44). Es dürfte bicyclisch gebaut sein:



3.3. Diskussion des IR-Spektrums

Die IR-spektroskopischen Daten sind in Tabelle 25 zusammengestellt. Die Verbindung zeigt erwartungsgemäß eine NO- und 2 CO-Valenzschwingungen. Die einzelnen $\text{Co(NO)(CO)}_2\text{As}$ -Koordinationspolyeder koppeln nicht miteinander. Ähnliche Effekte wurden bereits früher bei spirocyclischen Kobaltnitrosylcarbonyl-Komplexen des $\text{C}[\text{CH}_2\text{As}(\text{C}_6\text{H}_5)_2]_4$ beobachtet ⁴⁴⁾. Aufgrund der Anzahl, Lage und Intensität der $\nu(\text{CO})$ - und $\nu(\text{NO})$ -Schwingungen liegen in diesem Komplex zweifelsfrei Co(NO)(CO)_2 -Gruppierungen ⁶⁵⁾ vor. Die Zuordnung der $\delta(\text{CoNO})$, $\nu(\text{CoN})$, $\delta(\text{CoCO})$ und $\nu(\text{CoC})$ ist mit einigen Schwierigkeiten verbunden, da sie in einem sehr engen Frequenzbereich ($650 - 400 \text{ cm}^{-1}$) auftreten und Kopplungen zwischen Schwingungen gleicher Symmetrierasse nicht auszuschließen sind.

TABELLE 25

IR-Spektrum von $\text{C}[\text{CH}_2\text{As}(\text{CH}_3)_2\text{Co(NO)(CO)}_2]_4$ in cm^{-1}

Zuordnung	CHCl_3	$\text{KBr/Nujol}^{*)}$
$\nu(\text{CH}_3)$ und $\nu(\text{CH}_2)$		2930 s 2910 Sch]
$\nu(\text{CO})$	2040 st 1982 st	2037 sst 1975 sst
$\nu(\text{NO})$	1761 st	1747 sst

Fortsetzung der Tab. 25 auf Seite 95.

65) W. Hieber und J. Ellermann, Chem. Ber. 96, 1643 (1963).

Fortsetzung der Tab. 25

Zuordnung	CHCl ₃	KBr/Nujol*)
$\delta_{as}(CH_3)$		1423 Sch] 1417 s-m]
$\delta_s(CH_3)$		1280 s 1262 ss
$\gamma(CH_2)$		1214 ss
$\tau(CH_2)$		1176 ss, b
$\nu(CO)$		1038 s 1004 s
$\rho(CH_3)$		907 s-m 874 m
$\rho(CH_2)$		817 s, b
$\nu(CoN)$, {		608 s
$\nu(AsC)$ und $\delta(CoNO)$ {	577 m	575 m, b
$\delta(CoCO)$ {	497 s-m]	497 s-m] b
und {	477 Sch]	477 m]
$\nu(CoC)$ {	452 s-m	455 ss
	438 s	438 s-m
	406 s	405 s-m
$\delta(CCA_s)$	388 s	382 s 366 s

Abkürzungen wie in Tab. 1 und 12.

4. Synthese des Cyclotriarsans 4-Methyl-1,2,6-triarsa-tricyclo[2.2.1.0^{2,6}]heptan - ein Derivat des As₃H₃

4.1. Bisherige Arbeiten auf dem Gebiet der Cyclopolyarsane

Zahlreiche Organocyclohexa-, -cyclopenta- und -cyclo-tetraarsane wie z.B. (C₆H₅As)₆^{66,67}), (RAs)₅ [R = CH₃⁶⁷), CF₃^{68,69}), C₂H₅⁶⁷), n-C₃H₇⁶⁷), n-C₄H₉⁴⁰), i-C₄H₉⁴⁰)] und (RAs)₄ [R = CF₃^{68,69}), C₆F₅⁷⁰), C₆H₁₁⁴⁰), sec.-C₄H₉⁴⁰), tert.-C₄H₉⁴⁰)] sind bereits bekannt. Die organischen Substituenten der Ringsysteme nehmen zueinander allgemein cis- und trans-Positionen ein^{67,71,72}). Im folgenden wird nun die Synthese des ersten Organocyclo-

-
- 66) K. Hedberg, E. W. Hughes und J. Waser, Acta Crystallogr. 14, 369 (1961).
 - 67) P. S. Elmes, S. Middleton und B. O. West, Aust. J. Chem. 23, 1559 (1970) und die dort zit. Lit..
 - 68) A. H. Cowley, A. B. Burg und W. R. Cullen, J. Amer. Chem. Soc. 88, 3178 (1966).
 - 69) R. C. Dobbie und K. G. Cavell, Inorg. Chem. 6, 1450 (1967).
 - 70) M. Green und D. Kirkpatrick, J. Chem. Soc. (London) (A), 1968, 483.
 - 71) J. H. Burns und J. Waser, J. Amer. Chem. Soc. 79, 859 (1957).
 - 72) E. Wells, R. C. Fergusson, J. C. Hallett und L. K. Peterson, Canad. J. Chem. 46, 2733 (1968).

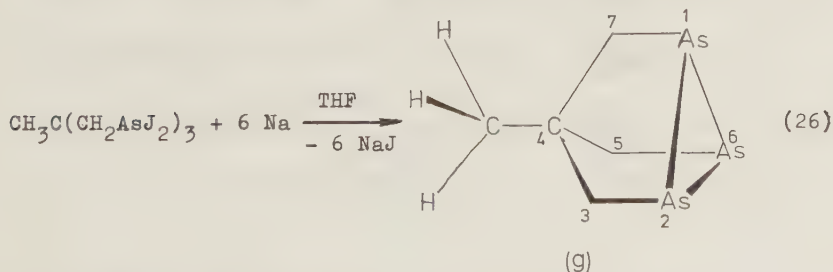
triarsans beschrieben. In diesem Zusammenhang erscheint es erwähnenswert, daß kürzlich auch ein Organocyclotriphosphan synthetisiert werden konnte 73).

4.2. Darstellung und Eigenschaften des Cyclotriarsans

4-Methyl-1,2,6-triarsa-tricyclo[2.2.1.0^{2,6}]heptan

In den Kapiteln IV-1.2 und IV-2.2 wurde gezeigt, daß der massenspektroskopische Abbau tri- und tetratertiärer Organoarsenverbindungen bevorzugt zu Fragmentationen mit einem Cyclotriarsan-Gerüst führt. Ausgehend von triter-tiären Organoarsenverbindungen sollte daher die präpara-tive Darstellung derartiger Cyclotriarsanderivate beson-ders leicht möglich sein.

Setzt man $\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{AsJ}_2)_3$, das entsprechend Gl. (15) dargestellt wurde, in Tetrahydrofuran mit granuliertem Natrium um, so entsteht nach Gleichung (26) das kristalline 4-Methyl-1,2,6-triarsa-tricyclo[2.2.1.0^{2,6}]heptan 74).



73) M. Baudler und M. Bock, Z. Anorg. Allg. Chem. 395, 37 (1973).

74) J. Ellermann und H. Schössner, Angew. Chem. 86, 646 (1974).

Die farblose Verbindung ist sublimierbar und in THF, Di-äthyläther, CHCl_3 , CH_2Cl_2 gut löslich; mäßige Löslichkeit besitzt sie in CCl_4 , CH_3OH und Petroläther, in Benzol ist sie praktisch unlöslich.

4.3. Massenspektrum des Organocyclotriarsans

Das Massenspektrum des Organocyclotriarsans ist in Tabelle 26 zusammengestellt. Das Molekülion des 4-Methyl-1,2,6-triarsa-tricyclo[2.2.1.0^{2,6}]heptan tritt bei m/e 294 mit einer relativen Häufigkeit von 100% auf; dies deutet auf eine verhältnismäßig große Stabilität der Verbindung hin. Bemerkenswert erscheint die Abspaltung einer As_2 -Einheit sowohl aus dem Molekülion als auch aus dem Fragmention $\text{C}(\text{CH}_2\text{As})_3^+$ (m/e 279) (Fig. 16). Die entscheidenden Fragmentierungen von $\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{As})_3$ konnten durch metastabile Übergänge m^* belegt werden:

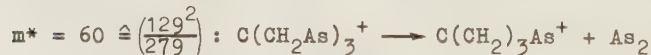
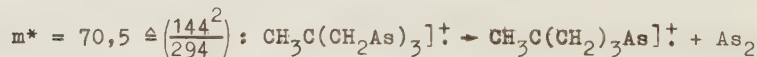
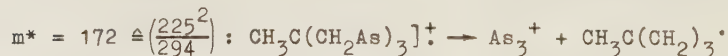
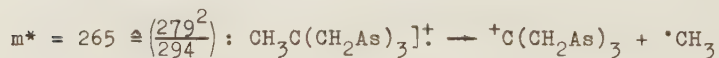


TABELLE 26

Massenspektrum von $\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{As})_3$ (Schlüsselionen)
(Direkteinlaß 50°C , Quellentemperatur 155°C)

Ion	m/e	Int.	Ion	m/e	Int.
$\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{As})_3]^+$	294	100	$\text{C}(\text{CH}_2)_3\text{As}^+$	129	38
$\text{C}(\text{CH}_2\text{As})_3^+$	279	21	$\text{C}_3\text{H}_5\text{As}^+$	116	7
CH_2As_3^+	239	19	$\text{C}_2\text{H}_2\text{As}^+$	101	10
As_3^+	225	68	CH_2As^+	89	22
CHAs_2^+	163	7	As^+	75	6
As_2^+	150	10	$\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2)_3^+$	69	34
$\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2)_3\text{As}]^+$	144	67			

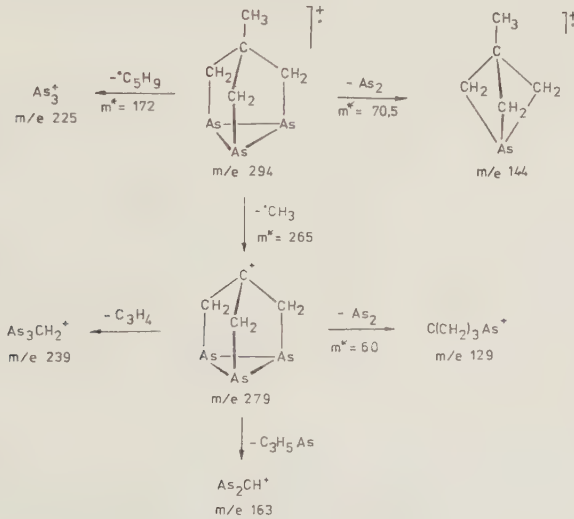


Fig. 16: Fragmentierungsschema von 4-Methyl-1,2,6-triarsa-
tricyclo[2.2.1.0^{2,6}]heptan

4.4. IR- und Raman-Spektrum des Organocyclotriarsans

Das IR- und Raman-Spektrum des 4-Methyl-1,2,6-triarsatricyclo[2.2.1.0^{2,6}]heptans findet sich mit den versuchsweisen Zuordnungen in Tabelle 27 zusammengestellt. Für die Verbindung kann gemäß dem Strukturvorschlag (g) eine C_{3v} - oder C_3 -Symmetrie angenommen werden. Dementsprechend sollte man für das $CH_3C(CH_2)$ -Gerüst u.a. im IR- und Raman-Spektrum folgende Schwingungen erwarten ⁵⁵⁾: 2 $\nu(CH_3)$ $A_1 + E$, 3 $\nu(CH_2)$ $A_1 + 2 E$, 2 $\delta(CH_3)$ $A_1 + E$, 2 $\delta(CH_2)$ $A_1 + E$, 1 $\nu(C-CH_3)$ A_1 und 2 $\nu(C-CH_2)$ $A_1 + E$, 2 $\delta(C-C-H)$ $A_1 + E$ [bei C_3 -Symmetrie ist A_1 durch A zu ersetzen, außerdem werden noch einige wenige Schwingungen der Rasse A_2 (C_{3v}) als A-Schwingungen IR- und Raman-aktiv, z.B. zusätzlich 1 $\nu(CH_2)$ (A) und 1 $\delta(C-C-H)$ (A)].

Diese Erwartungen werden recht gut erfüllt. Allerdings ist bei den Festkörperspektren mit Aufspaltung der E-Schwingungen zu rechnen. Die Festkörperspektren erlauben keine Unterscheidung zwischen C_{3v} - und C_3 -Symmetrie. Aus Lösungsspektren kann auch nicht viel mehr Information gewonnen werden, da die zahlreichen intensitätsschwachen Banden nicht beobachtet oder von Lösungsmittelbanden überdeckt werden.

Schwierigkeiten bereitet die Zuordnung der Banden unterhalb 800 cm^{-1} , da es sich hier nicht mehr um Gruppen-, sondern fast ausnahmslos um Gerüstschwingungen des Tri-cycloheptansystems handelt. Die Zuordnung erfolgt in An-

TABELLE 27

IR- und Raman-Spektrum von $\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{As})_3$ in cm^{-1}

Spektrum: Phase:	IR KBr	FIR Polyäthylen	Raman fest
$\nu(\text{CH}_3)$	2955 s-m		
und	2920 s		2924 s-m
$\nu(\text{CH}_2)$	2900 s-m		2910 s-m
			2882 s-m
	2865 s-m		2871 s-m
			2835 s
	2785 ss		
$\delta_{\text{as}}(\text{CH}_3)$	1450 m		1437 ss
$\delta(\text{CH}_2)$	1423 m		
	1392 m		1392 ss
$\delta_{\text{s}}(\text{CH}_3)$			1382 ss
$\delta(\text{C-C-H})$	1256 s		1242 s
	1211 s-m		1200 s
	1142 st		
$\nu(\text{CC})$	1085 ss		
	1058 s		
	1050 m		1044 ss
	1040 Sch		1031 s
$\rho(\text{CH}_3)$			930 ss
	829 m		818 ss

Fortsetzung der Tab. 27 auf Seite 102.

Fortsetzung der Tabelle 27

Spektrum: Phase:	IR KBr	FIR Polyäthylen	Raman fest
$\rho(\text{CH}_2)/\delta(\text{As-C-H})$	$\left\{ \begin{array}{l} 792 \text{ s} \\ 778 \text{ s-m} \\ 751 \text{ m} \\ 718 \text{ ss} \end{array} \right.$		775 s
Ringdeformation und	$\left\{ \begin{array}{l} 650 \text{ m} \\ 617 \text{ s-m Sch} \end{array} \right. \text{ b}$		659 s-m 616 ss
$\nu(\text{AsC})$	$\left\{ \begin{array}{l} 546 \text{ m, b} \\ 522 \text{ m} \\ 496 \text{ m} \end{array} \right.$		
$\delta_s(\text{CCC})$	$\left\{ \begin{array}{l} 425 \text{ Sch} \\ 415 \text{ m} \end{array} \right.$	414 st	417 st
$\delta(\text{CH}_2\text{-C-CH}_2)$ und	$\left\{ \begin{array}{l} 385 \text{ s} \\ 370 \text{ s} \end{array} \right.$		
$\delta(\text{CH}_2\text{-C-CH}_3)$	352 s, b		
$\nu_s(\text{As-As})$		301 s-m	300 sst, p
$\delta(\text{CAsAs}) ?$			269 s
$\nu_{\text{as}}(\text{As-As})$			252 s-m
		246 s-m	246 Sch
$\delta(\text{As}_3)$		210 st	213 st, dp
		199 s-m	
Torsionsschwingung?			62 s-m Sch 44 m

Abkürzungen wie in Tab. 1 und 10.

lehnung an die Arbeit von Hildebrand und Kaufmann ⁵⁵⁾, die für ein vergleichbares Ringsystem Zuordnungen an Hand einer Normalkoordinatenanalyse trafen. $\delta(\text{As-C-H})$ -Schwingungen (2 E) werden den Absorptionen zwischen $800 - 700 \text{ cm}^{-1}$ zugesprochen. Die $\nu(\text{AsC})$ ($A_1 + E$) werden versuchsweise den Banden bei ca. 546 und 522 cm^{-1} zugeordnet ^{26,48,49}). Einer totalsymmetrischen Deformationsschwingung dürfte die intensive Bande bei 415 cm^{-1} entsprechen. Gerüstdeformationsschwingungen [$\delta(\text{CH}_2\text{-C-CH}_2)$ E, $\delta(\text{CH}_2\text{-C-CH}_3)$ E] sind weiterhin den Banden zwischen 400 und 300 cm^{-1} zuzuordnen.

Die intensitätsstärkste Linie des Raman-Spektrums findet sich bei 300 cm^{-1} und wird der $\nu_s(\text{AsAs}) A_1$ zugeordnet ^{75,76}). Die außerdem zu erwartende $\nu(\text{AsAs})$ der Rasse E hat beträchtlichen Deformationscharakter:



und wird der im Festkörperspektrum aufgespaltenen Bande mittlerer bis schwacher Intensität bei ca. 250 cm^{-1} zugesprochen. Bei der im IR- und Raman-Spektrum auftretenden intensiven Bande bei 210 cm^{-1} handelt es sich vermutlich um eine Deformationsschwingung des As_3 -Ringes ⁷⁶).

75) H. Schumann, A. Roth und O. Stelzer, J. Organometal. Chem. 24, 183 (1970).

76) G. A. Ozin, J. Chem. Soc. (A), 1970, 2307.

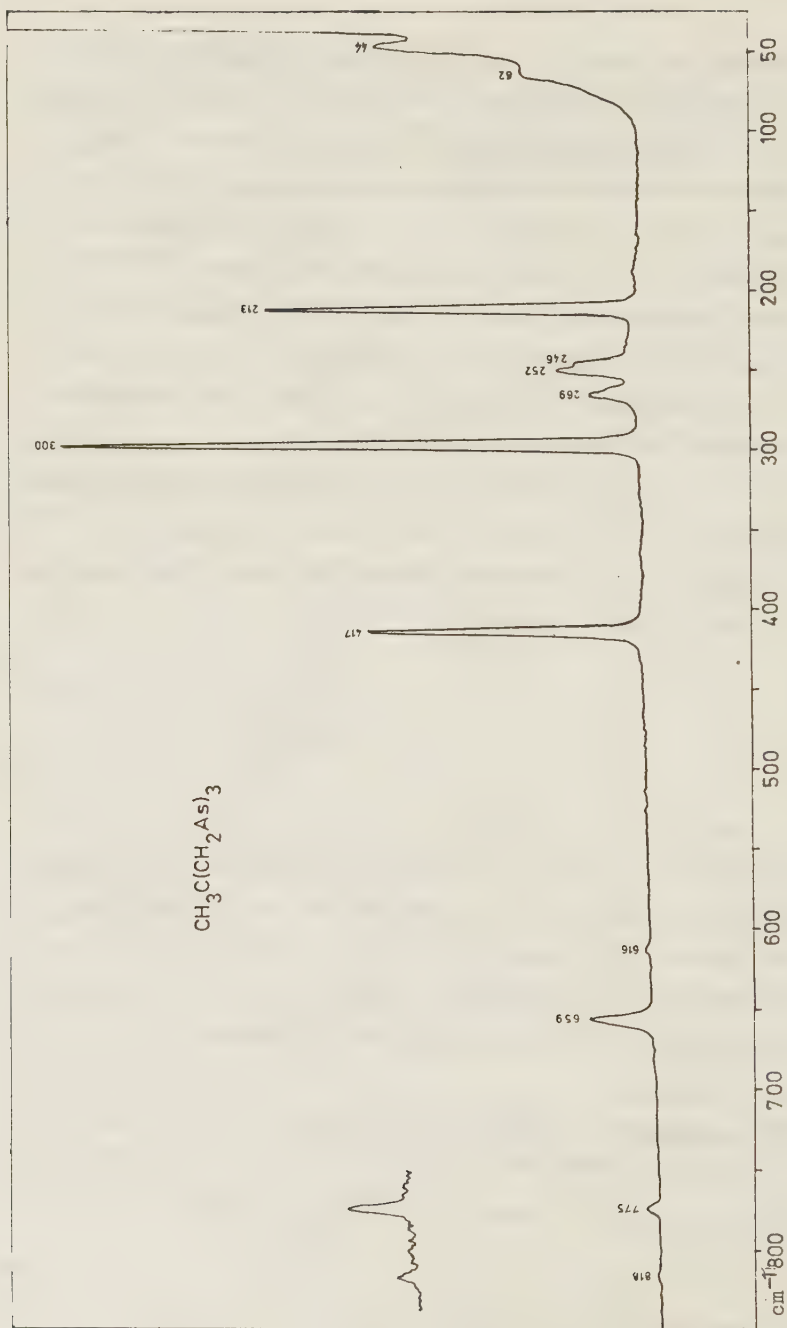


Fig. 17: Festkörper-Raman-Spektrum von $\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{As})_3$

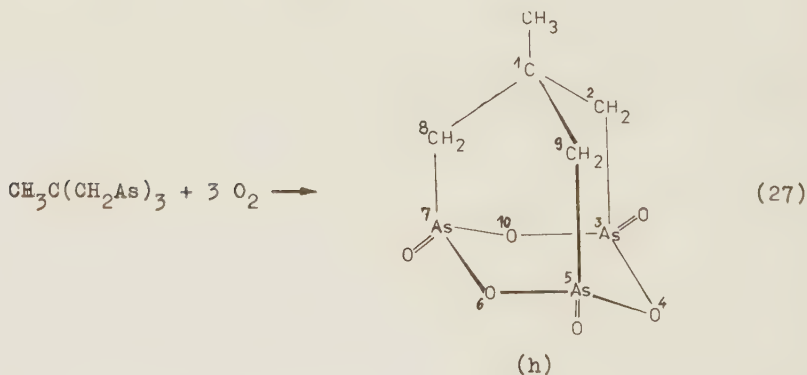
4.5. ^1H -NMR-Spektrum des Organocyclotriarsans

Im ^1H -NMR-Spektrum des $\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{As})_3$ (CDCl_3 -Lösung, innerer Standard: TMS) findet man zwei Singulets bei $\tau = 8,62$ ppm (As-CH_2) und $\tau = 8,50$ ppm (C-CH_3), deren Integrationswerte sich wie 2 : 1 verhalten. Bemerkenswert ist die Verschiebung des Signals der Methylengruppe nach höherem Feld von $\tau = 7,66$ ppm in $\text{CH}_3\text{C}[\text{CH}_2\text{As}(\text{C}_6\text{H}_5)_2]_3$ über $\tau = 8,27$ ppm in $\text{CH}_3\text{C}[\text{CH}_2\text{As}(\text{CH}_3)_2]_3$ (vgl. Tab. 22) zu $\tau = 8,62$ ppm in $\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{As})_3$.

5. Oxydation des Organocyclotriarsans $\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{As})_3$ zu $\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{AsO}_2)_3$, einem System mit Adamantan-Struktur

5.1. Darstellung

Eine Lösung von $\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{As})_3$ in CCl_4 bzw. Äther wird an der Luft leicht zum 1-Methyl-3,5,7-trioxo-3,5,7-triarsa(V)-4,6,10-trioxa-tricyclo[3.3.1.^{3,7}]decan, $\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{AsO}_2)_3$ (h), oxydiert [Gleichung (27)]. Die Verbindung ist farblos und in den gebräuchlichsten organischen Lösungsmitteln unlöslich.



5.2. Massenspektrum des 1-Methyl-3,5,7-trioxo-3,5,7-triarsa(V)-4,6,10-trioxa-tricyclo[3.3.1.^{3,7}]decans (h)

Das Massenspektrum von $\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{AsO}_2)_3$ ist in Tab. 28 zusammengestellt. Das Molekülion (m/e 390) tritt mit der relativen Häufigkeit von 4% auf. Mit der größten Intensität wird das Fragmention AsO^+ (m/e 91) beobachtet. Das

Fragmentierungsverhalten dieses tricyclischen Systems ist verhältnismäßig kompliziert; es wird deshalb auf die Aufstellung eines Fragmentierungsschemas verzichtet.

TABELLE 28

Massenspektrum von $\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{AsO}_2)_3$ (Schlüsselionen)
(Direkteinlaß 100°C , Quellentemperatur 160°C)

Ion	m/e	Int.	Ion	m/e	Int.
$\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{AsO}_2)_3]^+$	390	4	As_3O_3^+	273	4
$\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{AsO})_3]^+$	342	1	As_3O_2^+	257	3
$\text{C}_5\text{H}_9\text{As}_3\text{O}_2]^+$	326	23	$\text{As}_2\text{O}_2]^+$	182	8
$\text{C}_5\text{H}_9\text{As}_3\text{O}]^+$	310	2	$\text{As}_2\text{O}]^+$	166	3
$\text{C}_5\text{H}_9\text{As}_3]^+$	294	3	$\text{C}_4\text{H}_6\text{As}^+$	129	12
As_3O_4^+	289	5	AsO^+	91	100

5.3. IR-Spektrum von $\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{AsO}_2)_3$

Das IR-Spektrum von $\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{AsO}_2)_3$ ist in Tabelle 29 zu finden. Die mittelstarke, breite Bande bei 931 cm^{-1} ist der $\nu(\text{As}=\text{O})$ -Schwingung zuzuordnen. Weiterhin können die charakteristischen, sehr intensiven Absorptionen bei 795 und 755 cm^{-1} den $(\text{As}-\text{O}-\text{As})$ -Valenzschwingungen zugeordnet werden. Entsprechende Banden finden Bardos et al.⁷⁷⁾

77) T. J. Bardos, N. Datta-Gupta und P. Hebborn, J. Med. Chem. 9, 221 (1966).

sowie Sollott und Peterson ⁷⁸⁾ in anderen Verbindungen mit (As-O-As)- und (As=O)-Gruppierungen ⁷⁹⁾. Bezüglich Zuordnungen zu den Schwingungen des $\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2)_3$ -Gerüsts kann auf Kapitel IV - 4.4 bezug genommen werden. Erwartungsgemäß wird die As-As-Valenzschwingung bei 300 cm^{-1} nicht mehr beobachtet, so daß die angenommene Struktur h als gesichert anzusehen ist.

TABELLE 29

IR-Spektrum von $\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{AsO}_2)_3$ in cm^{-1}

Zuordnung	Phase: KBr	Zuordnung	Phase: KBr
$\nu(\text{CH}_3)$	2945 s-m	$\nu(\text{As=O})$	930 m, b
und	2920 s-m	$\nu(\text{As-O-As})$	795 st Sch
$\nu(\text{CH}_2)$	2887 s-m	$\nu(\text{As-O-As})$	755 sst
	2860 s-m	$\delta(\text{As-C-H})$	718 m Sch b
$\delta_{\text{as}}(\text{CH}_3)$	1452 s-m	Ringdefor-	658 Sch
$\delta(\text{CH}_2)$	1423 s-m	mationen	620 Sch
$\delta_{\text{s}}(\text{CH}_3)$	1393 s-m	und	546 m
$\delta(\text{C-C-H})$	1280 Sch	$\nu(\text{AsC})$	519 m-st
	1268 m		493 m-st
	1211 Sch	$\delta_{\text{s}}(\text{CCC})$	425 Sch
	1202 s		414 m
	1143 s-m	$\delta(\text{CH}_2\text{-C-CH}_2)$	382 s
$\nu(\text{CC})$	1086 m	und	370 s-m
	1053 s	$\delta(\text{CH}_2\text{-C-CH}_3)$	349 s-m
	1042' ss		282 s-m

78) G. P. Sollott und W. R. Peterson, J. Org. Chem. 30, 389 (1965).

79) H. Siebert, Anwendung der Schwingungsspektroskopie in der Anorganischen Chemie, S. 111, Springer-Verlag, Berlin 1966.

6. Über Metallcarbonylkomplexe des Organocyclotriarsans

6.1. Allgemeine Bemerkungen über Metallkomplexe von Cyclopolyarsanen

Die einzelnen Arsenatome in Cyclopolyarsanen sind dreibindig und haben daher prinzipiell ein einsames Elektronenpaar, das für Donorbindungen mit Übergangsmetallen zur Verfügung steht. Seit 1967 haben vor allem B. O. West und Mitarbeiter⁸⁰⁻⁸⁵⁾ über zahlreiche Umsetzungen von Cyclopenta- und -hexaarsanen mit Übergangsmetallcarbonylen berichtet. Dabei wurden lediglich 8 Verbindungen mit anscheinend intaktem Ringsystem beschrieben, von denen bisher allerdings noch keine Röntgenstrukturanalysen vorliegen (siehe Tabelle 30). Als hauptsächlichstes Kriterium dafür, ob der

-
- 80) P. S. Elmes und B. O. West, Coord. Chem. Rev. 3, 279 (1968).
- 81) B. O. West, Rec. Chem. Progr. 30, 249 (1969).
- 82) P. S. Elmes und B. O. West, Aust. J. Chem. 23, 2247 (1970).
- 83) P. S. Elmes, P. Leverett und B. O. West, Chem. Commun. 1971, 747.
- 84) H. G. Ang und B. O. West, Aust. J. Chem. 20, 1133 (1967).
- 85) P. S. Elmes und B. O. West, J. Organometal. Chem. 32, 365 (1971).

Ring intakt ist, verwendet B. O. West ^{82,85)} massenspektroskopische Daten ⁸⁶⁾.

TABELLE 30

Übergangsmetallcarbonylkomplexe von Cyclopolyarsanen mit intaktem As-Ringsystem

Verbindung	Literatur	Bemerkungen
$(\text{CO})_5\text{W}(\text{C}_6\text{H}_5\text{As})_6$	84	
$(\text{CO})_4\text{Mo}(\text{C}_6\text{H}_5\text{As})_6$	82,84,87	
$[(\text{CO})_5\text{Cr}]_2(\text{CH}_3\text{As})_5$	80,82	} Hinweise auf Isomere
$[(\text{CO})_5\text{Mo}]_2(\text{CH}_3\text{As})_5$	80,82	
$[(\text{CO})_5\text{W}]_2(\text{CH}_3\text{As})_5$	80, 82	
$(\text{CO})_3\text{Mo}[(\text{CH}_3\text{As})_5]_2$	82	
$[(\text{CO})_4\text{Mo}(\text{CH}_3\text{As})_5]_3$	80,82	
$[(\text{CO})_4\text{W}(\text{CH}_3\text{As})_5]_x$	80,82	

6.2. Umsetzung des Organocyclotriarsans mit $\text{Cr}(\text{CO})_6$

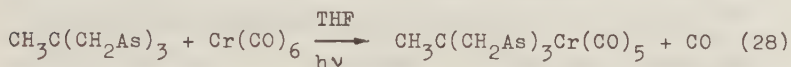
6.2.1. Darstellung und Eigenschaften

Löst man äquimolare Mengen Chromhexacarbonyl und 4-Methyl-1,2,6-triarsa-tricyclo[2.2.1.0^{2,6}]heptan, $\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{As})_3$, in

86) Zusammenfassung darüber siehe L. R. Smith und J. Mills, J. Organometal. Chem. 84, 1 (1975).

87) W. A. Fowles und D. K. Jenkins, Chem. Commun. 1965, 61.

THF und bestrahlt die Lösung mit UV-Licht, so erhält man nach Gleichung (28) 4-Methyl-1,2,6-triarsa-tricyclo-[2.2.1.0^{2,6}]heptan-pentacarbonyl-chrom.



Die orangefarbene Verbindung ist in den gebräuchlichsten organischen Lösungsmitteln gut löslich. Sie geht bei 112° - 116° C in eine orangerote Schmelze über. Der monomere Bau wurde massenspektroskopisch ermittelt.

6.2.2. Massenspektrum

Der Organocyclotriarsan-chrompentacarbonyl-Komplex läßt sich im Direkteinlaß des Massenspektrometers bereits bei 25° - 35° C unzersetzt verdampfen. Das Massenspektrum (Tab. 31) zeigt die für Metallcarbonyl-Komplexe charakteristische, primäre, stufenweise Abspaltung der CO-Liganden aus dem Molekülion $\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{As})_3\text{Cr}(\text{CO})_5^+$ (m/e 486) bis schließlich $\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{As})_3\text{Cr}^+$ (m/e 346) entsteht, das als intensitätsstärkstes chromhaltiges Ion auftritt. Dieses Ion ist das Mutterion für die folgende Reihe von Fragmenten: As_3Cr^+ (m/e 277), As_2Cr^+ (m/e 202), AsCr^+ (m/e 127) (siehe Fig. 18).

Das Vorhandensein von Chrom im Fragmention ist durch sein typisches Isotopenmuster erkennbar (relative Häufigkeit: ⁵⁰Cr 4,31; ⁵²Cr 83,76; ⁵³Cr 9,55; ⁵⁴Cr 2,38).

Im übrigen tritt der Ligand mit dem Molekülion

TABELLE 31

Massenspektrum von $\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{As})_3\text{Cr}(\text{CO})_5$

(Direkteinlaß 30°C , Ionenquellentemperatur 120°C)

Ion	m/e	rel. Int. *)
$\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{As})_3\text{Cr}(\text{CO})_5^+$	486	9
$\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{As})_3\text{Cr}(\text{CO})_4^+$	458	5
$\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{As})_3\text{Cr}(\text{CO})_3^+$	430	6
$\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{As})_3\text{Cr}(\text{CO})_2^+$	402	9
$\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{As})_3\text{Cr}(\text{CO})^+$	374	17
$\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{As})_3\text{Cr}^+$	346	47
$\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{As})_3^+$	294	100
$\text{C}(\text{CH}_2\text{As})_3^+$	279	19
As_3Cr^+	277	9
CH_2As_3^+	239	13
As_3^+	225	44
As_2Cr^+	202	8
CHAs_2^+	163	4
As_2^+	150	5
$\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2)_3\text{As}^+$	144	23
$\text{C}(\text{CH}_2)_3\text{As}^+$	129	14
AsCr^+	127	3
$\text{C}_2\text{H}_2\text{As}^+$	101	3
CH_2As^+	89	9
CrCO^+	80	5
As^+	75	2
Cr^+	52	33

*) Intensitäten bezogen auf das ^{52}Cr -Isotop

$\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{As})_3^+$ (m/e 294) mit sehr großer Intensität auf (Basepeak) und den dazugehörigen, bereits beschriebenen Fragmentionen (siehe Kapitel IV - 4.3, Tab. 26, Fig. 16). Eine Konkurrenzreaktion zur CO-Abspaltung am Carbonylkomplex läßt sich nicht beobachten; dies spricht für eine vergleichsweise große Stabilität des Cyclotriarsangerüsts. Das Fragmentierungsschema ist in Fig. 18 dargestellt.

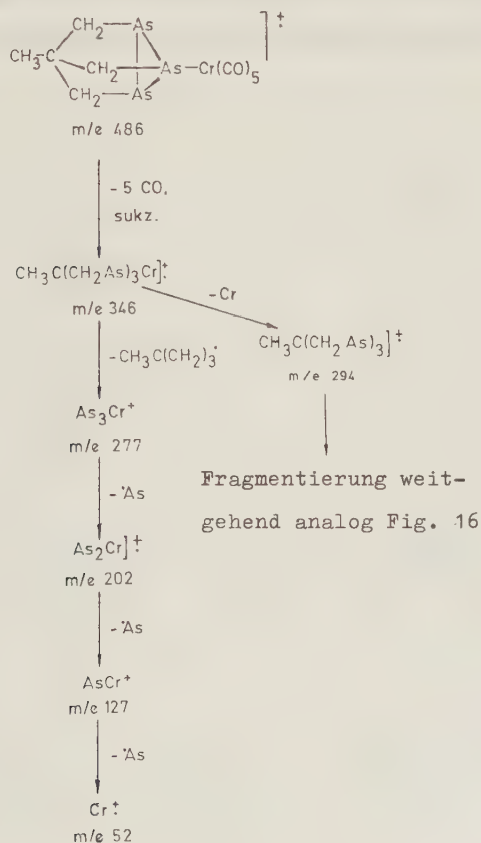
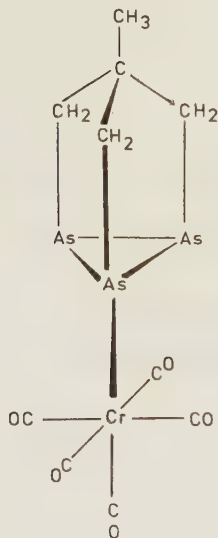


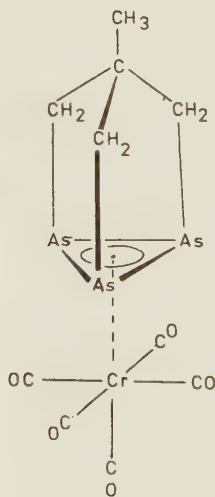
Fig. 18: Fragmentierungsschema von $\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{As})_3\text{Cr(CO)}_5$

6.2.3. IR- und Raman-Spektren von $\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{As})_3\text{Cr}(\text{CO})_5$

Sämtliche IR- und Raman-Banden von $\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{As})_3\text{Cr}(\text{CO})_5$ sind mit ihren Zuordnungen in Tabelle 32 zusammengestellt. Für den Komplex sind im wesentlichen zwei Strukturen zu diskutieren, nämlich die 1-6-Arsa(4-methyl-1,2,6-triarsa-tricyclo[2.2.1.0^{2,6}]heptan)-pentacarbonylchrom-Struktur i und die 1-3- η -Arsa-(4-methyl-1,2,6-triarsa-tricyclo[2.2.1.0^{2,6}]heptan)-pentacarbonylchrom-Struktur j.



(i)



(j)

Für beide Strukturen ist eine schwingungsspektroskopische Unterscheidung nicht zu erwarten, da der Gesamtkomplex in beiden Fällen, wie aus Modellbetrachtungen ersichtlich, bestenfalls C_s -Symmetrie besitzt. Lediglich wenn die Methode der lokalen Symmetrie anwendbar ist, können Hinweise, aber keine Beweise, für die eine oder andere Struktur bekommen werden. Nach der Methode der lokalen Symmetrie ⁸⁸⁾ ist für 1 für den Ligandenteil $CH_3C(CH_2As)_3Cr$ eine C_s -Symmetrie und für das metallhaltige Koordinationspolyeder eine C_{4v} -Symmetrie anzunehmen. Demgemäß sollten gegenüber dem freien Liganden (C_{3v} - oder C_3 -Symmetrie) die Schwingungen der Rasse E - dies gilt insbesondere für die Gerüstschwingungen - nach A' und A'' aufspalten. Weiterhin ist zu erwarten, daß die inaktiven A_2 -Schwingungen des freien Liganden IR- und Raman-aktiv werden (A'').

Bei der Struktur 1, die das Chrom zentrosymmetrisch unter dem As_3 -Ring enthält, ist für den Ligandenteil eine unveränderte C_{3v} - oder C_3 -Symmetrie zu erwarten, während der Metallteil $AsCr(CO)_5$ wiederum eine lokale C_{4v} -Symmetrie besitzt. Eine Unterscheidung zwischen beiden Strukturen ist also, wenn überhaupt, nur auf Grund des Spektrums des Ligandenteils möglich. Bedauerlicherweise sind vom $CH_3C(CH_2As)_3$ und $CH_3C(CH_2As)_3Cr(CO)_5$ keine vollständigen Lösungsspektren erhältlich, so daß der Spektrenvergleich

88) F. A. Cotton, A. O. Liehr und G. Wilkinson, J. Inorg. Nucl. Chem. 2, 141 (1956).

TABELLE 32

IR- und Raman-Spektrum von $\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{As})_3\text{Cr}(\text{CO})_5$ in cm^{-1}

Spektrum:	IR		Raman
Phase:	CH_2Cl_2	KBr	fest
$\nu(\text{CH}_3)$ und $\nu(\text{CH}_2)$		2990 s 2955 s 2910 s 2880 s 2860 s	
$\nu(\text{CO})$	2070 m (A_1) 1990 s Sch (B_1) 1950 sst (E) 1905 ss Sch (A_1)	2070 m-st (A_1) 1990 Sch (B_1) 1960 Sch } (E) 1925 sst 1890 Sch (A_1)	2065 m 1985 sst 1968 s-m } 4 $A' + A''$ 1929 m 1907 s-m 1453 s-m 1425 ss
$\delta_{\text{as}}(\text{CH}_3)$			
$\delta(\text{CH}_2)$			

Fortsetzung der Tab. 32 auf Seite 117.

Fortsetzung der Tab. 32

Spektrum:	IR		Raman
Phase:	CH_2Cl_2	KBr	fest
$\delta(\text{CH}_2)$	1402 s	1402 s 1395 ss 1373 s 1263 s	1402 s-m
$\delta_s(\text{CH}_3)$ $\delta(\text{C}-\text{O}-\text{H})$			1256 s 1252 s 1230 ss 1217 s 1211 s
$\delta(\text{C}-\text{C}-\text{H})$		1149 Sch] 1143 s-m]	1150 Sch] 1146 ss]
$\nu(\text{CC})$	1148 m	1080 ss 1055 Sch] 1050 s] 1015 s	1092 ss 1055 Sch] 1043 s-m]

Fortsetzung der Tab. 32 auf Seite 118.

Fortsetzung der Tabelle 32

Spektrum:	IR	Raman
Phase:	KBr	fest
$\rho(\text{CH}_3)$	930 ss 832 m 821 m 778 s 730 s, b 670 m-st	931 s 835 Sch } b 825 ss 777 s-m
$\rho(\text{CH}_2)/\delta(\text{As-C-H})$		
$\delta(\text{CrCO})$ (A_1)	668 m-st	677 m 668 Sch 659 Sch
Lig.-Schwingung		
$\delta(\text{CrCO})$ (E)	652 m-st	645 s
$\delta(\text{CrCO})$ (B_1)		631 s
$\nu(\text{AsCl})$		625 s
$\delta(\text{CrCO})$ (E)	550 s	548 ss
$\delta(\text{CrCO})$ (B_2)?		530 ss
$\delta(\text{CrCO})$ (E)	518 s	

Fortsetzung der Tab. 32 auf Seite 119.

Fortsetzung der Tabelle 32

Spektrum:	IR		Raman
Phase:	CH ₂ Cl ₂	KBr	fest
$\nu(\text{GrC})$ (A ₁)			475 m
$\nu(\text{GrC})$ (E)	455 s-m	459 m	
$\delta(\text{OCC}_3)$	420 s	415 s-m	421 m
$\nu(\text{GrC})$ (B ₁)			407 Sch
$\nu(\text{GrC})$ (A ₁)	396 ss		398 m
$\delta(\text{CH}_2\text{-C-CH}_3)$	340 s, b		
$\nu(\text{AsAs})$		310 s	316 sst
			301 s-m
			273 m
$\delta(\text{CAsAs})$?			263 s
			255 s
$\delta(\text{As}_3)$			216 sst
$\nu(\text{GrAs})$?			158 m

Fortsetzung der Tab. 32 auf Seite 120.

Fortsetzung der Tabelle 32

Spektrum:	CH ₂ Cl ₂	IR	Raman
Phase:		KBr	fest
$\delta(\text{CCrC})$ $A_1 + B_2 + 2 E$			115 m-st
			104 m-st
			102 m-st
			86 m-st
$\delta(\text{CCrAs}) (B_1)$			69 s
Torsionsschwingung ?			44 m-st
$\delta(\text{CCrAs}) (E)$			33 m-st

Abkürzungen wie in Tab. 1.

nur bei Festkörperspektren in vollem Umfange gegeben ist. Hier sind aber keine eindeutigen Strukturaussagen möglich, da allgemein Schwingungsbanden infolge Kristalleffekte aufspalten können.

Grundsätzlich läßt sich feststellen, daß das Festkörper-IR- und -Raman-Spektrum im Bereich der $\nu(\text{CO})$ - und der Ligandengerüst-Schwingungen [$\delta(\text{CH}_3)$, $\delta(\text{CH}_2)$, $\delta(\text{C}-\text{C}-\text{H})$, $\nu(\text{CC})$, $\rho(\text{CH}_3)$, $\nu(\text{AsAs})$] den Erwartungen für eine C_s -Gesamt-symmetrie entspricht. Demgemäß beobachtet man 5 $\nu(\text{CO})$ [$4 \text{ A}' + \text{A}''$] (Tab. 32), außerdem spalten zahlreiche Ligandenbanden bei der Komplexbildung auf (Tab. 33). Lediglich bei den inneren Schwingungen des $\text{AsCr}(\text{CO})_5$ -Koordinationspolyeders [$\delta(\text{CrCO})$, $\nu(\text{CrC})$, $\nu(\text{CrAs})$, $\delta(\text{CCrC})$ und $\delta(\text{CCrAs})$] werden streng die Erwartungen für eine lokale C_{4v} -Symmetrie erfüllt, d.h. man findet insgesamt: 6 $\delta(\text{CrCO})$ - [$\text{A}_1 + \text{B}_1 + \text{B}_2 + 3 \text{ E}$], 4 $\nu(\text{CrC})$ - [$2 \text{ A}_1 + \text{B}_1 + \text{E}$], 1 $\nu(\text{CrAs})$ - [A_1], 4 $\delta(\text{CCrC})$ - [$\text{A}_1 + \text{B}_2 + 2 \text{ E}$] sowie 2 $\delta(\text{CCrAs})$ - Schwingungen [$\text{B}_1 + \text{E}$]. Von diesen sind die Schwingungen der Rassen A_1 , B_1 , B_2 und E Raman-aktiv und die der Rassen A_1 und E IR-aktiv.

Das IR-Spektrum des in CH_2Cl_2 gelösten Komplexes entspricht sowohl im langwelligen als auch im $\nu(\text{CO})$ -Bereich streng den Erwartungen für eine lokale C_{4v} -Symmetrie, d.h. man beobachtet lediglich 3 $\nu(\text{CO})$ ⁸⁹⁾ [$2 \text{ A}_1 + \text{E}$] und 4 $\delta(\text{CrCO})$

89) Vielfach wird, wie auch hier, zusätzlich noch die IR-verbotene B_1 -Schwingung beobachtet; vgl. D. M. Adams, Metal-Ligand and Related Vibrations, S. 98, Edward Arnold Ltd. London 1967.

TABELLE 33

Vergleich der $\delta(\text{CH}_3)$ -, $\delta(\text{CH}_2)$ -, $\delta(\text{C-C-H})$ -, $\rho(\text{CH}_3)$ - und $\nu(\text{AsAs})$ -Schwingungen [cm^{-1}] im freien Liganden und im Komplex

Verbindung:	$\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{As})_3$	$\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{As})_3\text{Cr}(\text{CO})_5$
Phase:	Festkörperspektrum	Festkörperspektrum
$\delta_{\text{as}}(\text{CH}_3) \text{ E}$	1450 m (IR)	1455 s-m (IR) 1430 ss (IR) } $\text{A}' + \text{A}''$
$\delta(\text{CH}_2) \text{ A}_1 + \text{E}$	{ 1423 m (IR) 1392 m (IR)	{ 1422 ss (IR) 1402 s (IR) 1395 ss (IR) } $2 \text{ A}' + \text{A}''$
$\delta_{\text{g}}(\text{CH}_3) \text{ A}_1$	1382 ss (Ra)	1373 s (IR) A'
$\delta(\text{C-C-H}) \text{ E}$	1142 st (IR)	1149 Sch (IR) 1143 s-m (IR) } $\text{A}' + \text{A}''$
$\rho(\text{CH}_3)$	829 m (IR)	832 m (IR) 821 m (IR)
$\nu(\text{AsAs}) \text{ A}_1$	300 sst (Ra)	316 sst (Ra)
E	252 s-m (Ra) 246 Sch (Ra)	301 s-m (Ra) 273 m (Ra) } $2 \text{ A}' + \text{A}''$

Abkürzungen wie in Tab. 1; Ra = Raman-Spektrum, IR = IR-Spektrum

$[\text{A}_1 + 3 \text{ E}]$; bei den $\nu(\text{CrC})$ $[2 \text{ A}_1 + \text{E}]$ wird eine A_1 -Schwingung nicht gefunden. Auf Grund des IR-Lösungsspektrums wäre für den gelösten Zustand des Komplexes auch eine Struktur mit fluktuierendem Liganden möglich.

Zusammenfassend läßt sich feststellen: Die Festkörper-spektren (IR und Raman) zeigen eindeutig Hinweise dafür, daß im Festzustand $\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{As})_3\text{Cr}(\text{CO})_5$ eine Gesamtsymmetrie der Punktgruppe C_s besitzt. Dementsprechend kann zwischen den Strukturen = i und = j schwingungsspektroskopisch nicht unterschieden werden. In Lösung wird die lokale C_{4v} -Symmetrie des $\text{Cr}(\text{CO})_5$ -Restes durch den Liganden scheinbar nicht merklich beeinflußt. Ein Fluktuationsverhalten des Liganden kann daher in Lösung nicht ausgeschlossen werden.

Insgesamt wird hinsichtlich der Schwingungen des $\text{Cr}(\text{CO})_5$ -Restes eine sehr gute Übereinstimmung mit den Schwingungs-spektren von $\text{Cr}(\text{CO})_5\text{PH}_3$ ⁹⁰⁾ (dafür liegt eine Normalkoor-dinatenanalyse und eine Röntgenstrukturanalyse vor), $\text{Cr}(\text{CO})_5\text{As}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ ^{91,92)} und $(\text{CH}_3\text{As})_5[\text{Cr}(\text{CO})_5]_2$ ⁸⁰⁾ beobachtet. Ein Vergleich (Tabelle 34 und 35) mag dies verdeutlichen. Das Raman-Spektrum von $\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{As})_3\text{Cr}(\text{CO})_5$ ist zwischen $850 - 30 \text{ cm}^{-1}$ in Fig. 19 abgebildet.

90) C. Jeanne, R. Pince und R. Poilblanc, Spectrochim. Acta 31A, 819 (1975).

91) R. A. Brown und G. R. Dobson, Inorg. Chim. Acta 6, 65 (1972).

92) F. R. Young III, R. A. Levenson, M. N. Memering und G. R. Dobson, Inorg. Chim. Acta 8, 61 (1974).

TABELLE 34

Vergleich der $\nu(\text{CO})$ -Frequenzen in Pentacarbonyl-chrom-Komplexen mit cyclischen Arsanen als Liganden (IR-Spektren) in cm^{-1}

	A_1	B_1	E	A_1
$\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{As})_3\text{Cr}(\text{CO})_5^{*)}$	2070 m	1990 s Sch	1950 st	1905 ss Sch
$(\text{CH}_3\text{As})_5[\text{Cr}(\text{CO})_5]_2^{80)**}$	2058 st	1985 s	1945 sst	

*) gelöst in CH_2Cl_2 **) gelöst in CHCl_3

TABELLE 35

(CrC)-Valenzschwingungen in Komplexen des Typs $\text{LCr}(\text{CO})_5$
 $[\text{L} = \text{As}(\text{C}_6\text{H}_5)_3, \text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{As})_3]$ in cm^{-1}

	A_1^1	A_1^2	B_1	E
$(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{AsCr}(\text{CO})_5^{91,92)}$	475 Ra(m)	393 Ra(st)	407 Ra(s)	466 IR(m)
$\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{As})_3\text{Cr}(\text{CO})_5$	475 Ra(m)	398 Ra(m)	407 Ra(Sch)	455 IR(m)

Abkürzungen wie in Tab. 1; IR = im IR-Spektrum beobachtet,
 Ra = im Raman-Spektrum beobachtet.

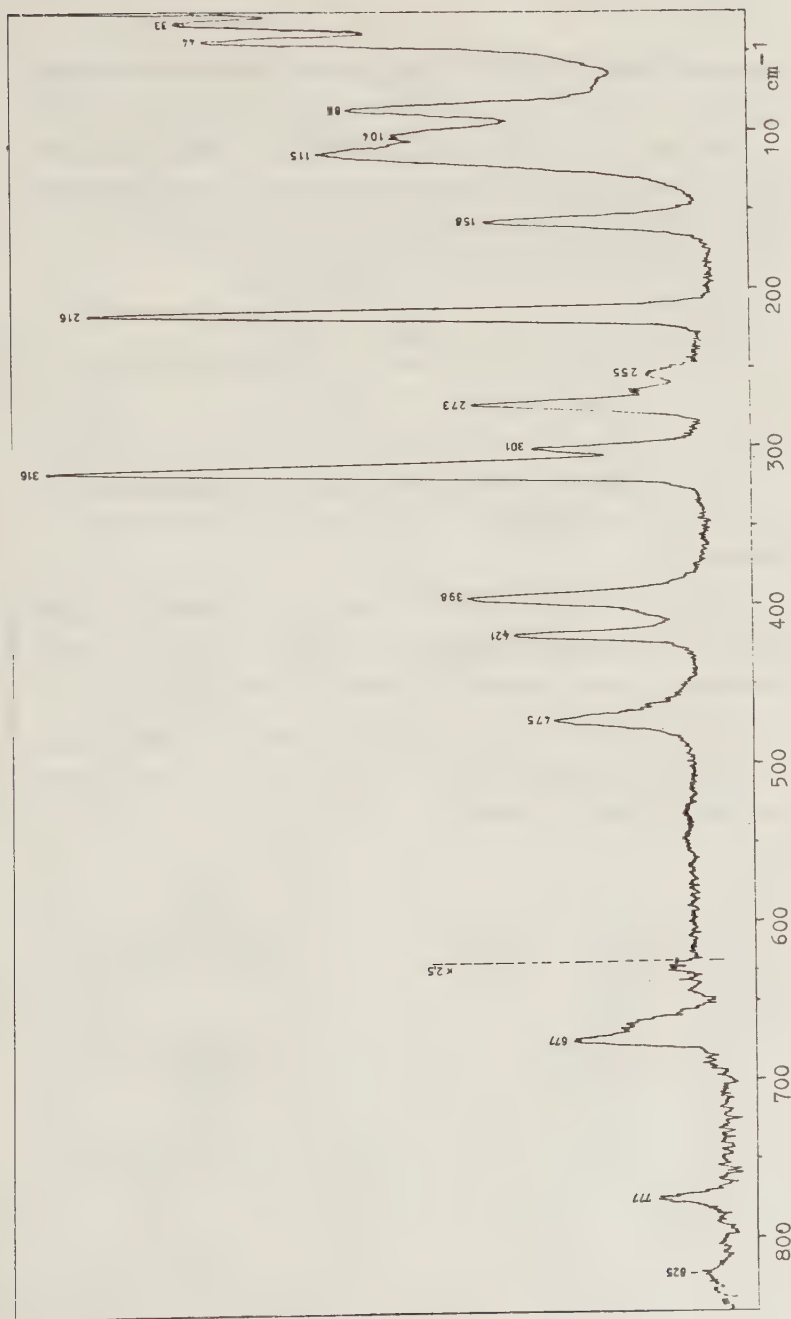
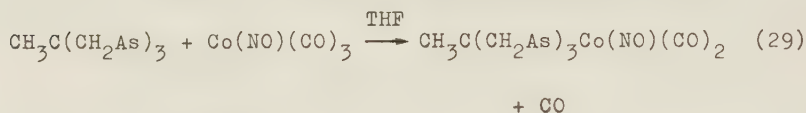


Fig. 19: Raman-Spektrum von $\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{As})_3\text{Cr}(\text{CO})_5$

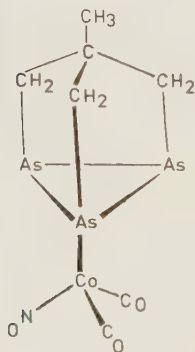
6.3. Umsetzung von $\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{As})_3$ mit Kobaltnitrosylcarbonyl

Läßt man auf $\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{As})_3$ in THF einen mehrfachen Überschuß an Kobaltnitrosylcarbonyl einwirken, so erhält man nach Gleichung (29) 4-Methyl-1,2,6-triarsa-tricyclo-[2.2.1.0^{2,6}]heptan-kobaltnitrosyldicarbonyl.

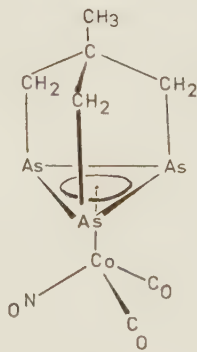


Der Komplex ist gut in THF, Benzol und Petroläther löslich.

Für die $\text{Co}(\text{NO})(\text{CO})_2$ -Gruppierungen sind zwei $\nu(\text{CO})$ - und eine $\nu(\text{NO})$ -Valenzschwingung zu erwarten. Die im IR-Spektrum gefundenen Banden stimmen gut mit entsprechenden Werten in der Literatur ⁶⁵⁾ überein (siehe Tab. 36). Für $\text{CH}_3(\text{CH}_2\text{As})_3\text{Co}(\text{NO})(\text{CO})_2$ kommt wiederum eine δ - und γ -Arsa-Struktur (k und l) infrage.



(k)



(l)

TABELLE 36

$\nu(\text{CO})$ - und $\nu(\text{NO})$ -Frequenzen von $\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{As})_3\text{Co}(\text{NO})(\text{CO})_2$
(fest in KBr) in cm^{-1}

	$\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{As})_3\text{Co}(\text{NO})(\text{CO})_2$	$\text{Co}(\text{NO})(\text{CO})_2\text{As}(\text{C}_6\text{H}_5)_3^*)$
$\nu(\text{CO})$	2030 st	2044
	1970 st	1986
$\nu(\text{NO})$	1750 sst	1765

Abkürzungen wie in Tab. 1. *) in CCl_4 vermessen ⁶⁵⁾

EXPERIMENTELLER TEIL =====

I. Allgemeine Vorbemerkungen

1. Arbeitsmethodik

Sämtliche Versuche werden unter peinlichem Ausschluß von Feuchtigkeit und Luftsauerstoff in reiner Stickstoffatmosphäre durchgeführt. Der aus den handelsüblichen Stahl-
druckflaschen entnommene Stickstoff wird mit einem Katalysator ⁹³⁾ bei ca. 70° C vorgereinigt, mit einer Chrom(II)sulfatlösung feingereinigt und anschließend mit konz. Schwefelsäure, Kaliumhydroxyd und Tetraphosphordekoxid getrocknet.

Als Reaktionsgefäße dienen Schlenk-Rohre mit seitlich angesetztem Hahn; alle sonstigen Arbeitsgefäße, wie Fritten, Kolben etc. sind ebenfalls mit Hahn versehen.

Durch mehrmaliges Evakuieren und Spülen mit gereinigtem Stickstoff werden die Arbeitsgefäße sauerstoff- und feuchtigkeitsfrei gemacht. Alle verwendeten Lösungsmittel werden absolutiert, destilliert und stickstoffgesättigt.

93) Katalysator zur Reinigung von Gasen, Hersteller:

Badische Anilin- und Sodafabrik AG, Ludwigshafen.

2. Bemerkungen zu den Analysen

Zur Arsenbestimmung werden die Verbindungen entweder mit Hilfe eines Gemisches aus Natriumperoxid/Äthylenglykol in einer Parrbombe ⁹⁴⁾ oder durch mehrmaliges Abrauchen mit konz. Schwefelsäure/Perhydrol aufgeschlossen. Das Arsenat wurde dann als $\text{Mg}(\text{NH}_4)\text{AsO}_4$ gefällt und gravimetrisch als $\text{Mg}_2\text{As}_2\text{O}_7$ bestimmt.

Die Halogenbestimmungen wurden nach der Methode von Petuchov und Guseva ⁹⁵⁾ durchgeführt, wobei nach Aufschluß mit Natrium in Dioxan mit n/10 Silbernitratlösung potentiometrisch titriert wurde. Kobalt wurde komplexometrisch bestimmt.

Kohlenstoff, Wasserstoff und Stickstoff wurden nach der Methode der Mikroelementaranalyse bestimmt.

3. Bemerkungen zu den Messungen

Die IR-Spektren wurden mit einem Leitz-Doppelstrahlgerät mit NaCl-Prisma, mit einem Beckman IR-7- oder mit einem Beckman IR-12-Spektralphotometer aufgenommen; für Routinemessungen diente ein Infracord Spektralphotometer Modell 137b der Firma Perkin-Elmer. Die Verbindungen wurden in KBr-Preßlingen, als Filme, in Nujol oder in CH_2Cl_2 - bzw. CHCl_3 -Lösung vermessen.

Die Raman-Spektren wurden mit einem Gerät der Firma

94) B. Wurtzschmitt, Chemiker-Ztg. 74, 27 (1950).

95) G. G. Petuchov und T. V. Guseva, Z. Analyt. Chem. 208, 375 (1965).

Cary, Modell 82 gemessen.

Die Massenspektren wurden mit Spektrometern der Firma Varian MAT, Modell CH-4B (EFO-4B Quelle) bzw. Modell CH-5 (IXE-5 Quelle) (70 eV) aufgenommen.

Die NMR-Spektren wurden mit einem 60 MHz-Gerät der Firma JEOL, Tokyo, gemessen.

Leitfähigkeiten wurden mit einem Konduktoskop der Firma Lautenschlager, München, aufgenommen.

II. Darstellung der Ausgangsverbindungen

Die Organoarsen-Verbindungen wurden nach den in der Literatur beschriebenen Methoden dargestellt.

Triphenylarsin ¹⁶⁾ wurde durch Grignard-Reaktion aus AsCl_3 mit $\text{C}_6\text{H}_5\text{MgBr}$ in Äther dargestellt. Diphenylarsin ³²⁾ wurde aus $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{As}$ durch Spaltung mit Natrium in flüssigem NH_3 und anschließendem Zersetzen des $\text{NaAs}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ mit NH_4Br (Molverhältnis 1 : 2) gewonnen. Diphenylchlorarsin ⁹⁶⁾ wurde durch Einleiten von COCl_2 in eine ätherische Lösung von $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{AsH}$ dargestellt. Methyldiphenylarsin ¹⁸⁾ und Äthyldiphenylarsin ²⁰⁾ wurden durch Grignard-Reaktionen von $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{AsCl}$ mit CH_3MgI bzw. $\text{C}_2\text{H}_5\text{MgBr}$ in Äther hergestellt.

Zur Darstellung von Dimethyldiphenylarsin wurden zunächst 10,5 g (43 mmol) $\text{CH}_3(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{As}$ mit 2,0 g (87 mg-Atom) Na in

96) W. Steinkopf, J. Schubart und S. Schmidt, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 61, 680 (1928).

ca. 150 ml flüssigem NH_3 zu $\text{NaAs}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{CH}_3$ umgesetzt. Nach 10 Stdn. Reaktionsdauer wurden 4,2 g (43 mMol) NH_4Br zum Zersetzen von gleichzeitig gebildetem NaC_6H_5 zugegeben und anschließend 6,1 g (43 mMol) frisch destilliertes CH_3J zugetropft (Entfärben der orangegelben Reaktionslösung). Nach Abdampfen des NH_3 wurde das entstandene $(\text{CH}_3)_2\text{AsC}_6\text{H}_5$ dreimal mit je ca. 20 ml Äther aus dem Gemisch von NaBr und NaJ extrahiert. Der Äther wurde anschließend im Vakuum abgezogen und das Produkt fraktionierend destilliert.

Bis(diphenylarsino)methan und 1,2-Bis(diphenylarsino)-äthan wurden aus $\text{NaAs}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ und CH_2Br_2 bzw. 1,2-Dichloräthan (Molverhältnis jeweils 2 : 1) nach der von Hewertson und Watson ³²⁾ beschriebenen Methode dargestellt. Nach der gleichen allgemeinen Methode wurde auch 1,1,1-Tris(diphenylarsinomethyl)äthan aus $\text{NaAs}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ und 1,1,1-Tris(bromomethyl)äthan (Molverhältnis 3 : 1) hergestellt. Bezüglich der Synthese von $\text{C}[\text{CH}_2\text{As}(\text{C}_6\text{H}_5)_2]_4$ wird auf die Literatur ¹²⁾ verwiesen.

Jodwasserstoff wurde in Abwandlung der in der Literatur ⁹⁷⁾ für die HBr -Darstellung beschriebenen Methode durch Zutropfen einer wässrigen Aufschlämmung von 25 g (0,8 g-Atom) rotem Phosphor in ca. 30 ml H_2O auf 304 g (2,7 Mol) Jod dargestellt. Zur Reinigung wird der Jodwasserstoff in einem U-Rohr über mit rotem Phosphor beschichtete Glasperlen geleitet. Zur Trocknung folgt ein U-Rohr mit P_4O_{10} . Anschließend wird das HJ in ein mit flüssigem Stickstoff gekühltes Schlenk-Rohr einkondensiert, das durch ein mit

97) Inorg. Synth. Vol. I, 150 (1930).

Paraffinöl gefülltes Rückschlagventil gegen Luftzutritt gesichert ist.

Bromwasserstoff wurde in der gleichen Apparatur wie Jodwasserstoff dargestellt, wobei Brom zu einer Aufschläm-
mung von rotem Phosphor in Wasser zugetropft wird.

Deuteriumbromid und Deuteriumjodid werden nach der oben für Bromwasserstoff und Jodwasserstoff beschriebenen Methode dargestellt, wobei zum Anfeuchten des roten Phosphors statt Wasser Deuteriumoxid ⁹⁸⁾ verwendet wird.

III. Beschreibung der Versuche

1. Umsetzung mono- und polytertiärer Phosphine mit Jodwasserstoff, Bromwasserstoff, Deuteriumjodid und Deuteriumbromid

Die Reaktionen werden allgemein nach folgender Methode durchgeführt:

In ein Schlenk-Rohr kondensiert man etwa 30 ml Halogenwasserstoff bzw. Deuteriumhalogenid. Darauf pipettiert man bei ca. -190°C die Lösung des Organophosphins in ca. 20 ml CH_2Cl_2 (bei Reaktion mit Deuteriumhalogeniden in ca. 20 ml

98) Deuteriumoxid der Firma Merck, Uvasol Art. 2919,
Deuterierungsgrad 99,75%.

CDCl_3 ⁹⁹⁾ zu. Das eingefrorene Reaktionsgemisch läßt man langsam auf Raumtemperatur erwärmen, wobei das überschüssige Gas über ein Rückschlagventil entweicht. Die Reaktionslösung wird 24 - 48 Stdn. stehengelassen und der gebildete Niederschlag abfiltriert. Anschließend wäscht man zweimal mit je 10 ml Benzol und Petroläther und trocknet die Verbindung kurz im Hochvakuum. Einwaagen und Ausbeuten siehe Tab. 37.

Die auf diese Weise erhaltenen Verbindungen enthalten einen Überschuß an Halogenwasserstoff bzw. Deuteriumhalogenid und werden nochmals in CH_2Cl_2 (20 ml) gelöst und mit ca. 40 ml Benzol gefällt. Nach dem Filtrieren durch eine P3-Fritte wird kurz im Hochvakuum getrocknet. (Analysenwerte und Schmelzpunkte siehe Tab. 38, Leitfähigkeitsmessungen Tab. 39 und osmometrische Bestimmung der relativen Molekülmassen siehe Tab. 40).

99) Deuterochloroform der Firma Merck, Uvasol Art. 3420, Deuterierungsgrad 99,8%.

TABELLE 37

Reaktionen von $\text{CH}_3\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$, $[\text{CH}_2\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2]_2$ (Diphos) und $\text{CH}_3[\text{CH}_2\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2]_3$ (Triphos)
mit HBr, DBr, HJ und DJ; Einwaagen, Ausbeuten.

Ausgangsverbindung	Einwaagen	Gas/Lösungsmittel	Reakt.-Produkt	Ausbeute	Farbe
$\text{CH}_3\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$	1,500 g (7,50 mmol)	HBr/ CH_2Cl_2	$\text{CH}_3\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2 \cdot \text{HBr}$	50 %	hellgelb
$\text{CH}_3\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$	0,450 g (2,25 mmol)	DBr/ CDCl_3	$\text{CH}_3\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2 \cdot \text{DBr}$	60 %	creme
Diphos	0,510 g (1,28 mmol)	DBr/ CDCl_3	Diphos $\cdot 2\text{DBr}$	44 %	creme
Diphos	0,480 g (1,21 mmol)	HJ/ CH_2Cl_2	Diphos $\cdot 2\text{HJ}$	73 %	gelb
Diphos	1,370 g (3,44 mmol)	DJ/ CDCl_3	Diphos $\cdot 2\text{DJ}$	68 %	gelb
Triphos	0,201 g (0,32 mmol)	DBr/ CDCl_3	Triphos $\cdot 3\text{DBr}$	45 %	farblos
Triphos	0,835 g (1,34 mmol)	HJ/ CH_2Cl_2	Triphos $\cdot 3\text{HJ}$	85 %	gelblich
Triphos	1,255 g (2,01 mmol)	DJ/ CDCl_3	Triphos $\cdot 3\text{DJ}$	54 %	hellgelb

TABELLE 38

Analysen und Schmelzpunkte der Addukte von $\text{CH}_3\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$, $[\text{CH}_2\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2]_2$ (Diphos) und $\text{CH}_3\text{C}[\text{CH}_2\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2]_3$ (Triphos) mit HBr, DBr, HJ und DJ

Verbindung	Summen- formel	rel. Mol.- Massen (ber.)	Analysen gef. (ber.) %		Schmelzpunkt
			C	H + D Halogen	
$\text{CH}_3\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2 \cdot \text{HBr}$	$\text{C}_{13}\text{H}_{14}\text{PBr}$	(281.13)	54.50 (55.54)	5.00 (5.02)	215 - 218° C
$\text{CH}_3\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2 \cdot \text{DBr}$	$\text{C}_{13}\text{H}_{13}\text{DPBr}$	(282.13)	54.54 (55.34)	4.86 (5.36)	210 - 216° C
Diphos • 2DBr	$\text{C}_{26}\text{H}_{24}\text{D}_2\text{P}_2\text{Br}_2$	(562.26)	53.40 (55.54)	4.75 (5.02)	224 - 233° C/Zers.
Diphos • 2HJ	$\text{C}_{26}\text{H}_{26}\text{P}_2\text{J}_2$	(654.26)	47.84 (47.73)	4.27 (4.01)	234° C/Zers.
Diphos • 2DJ	$\text{C}_{26}\text{H}_{24}\text{D}_2\text{P}_2\text{J}_2$	(656.27)	49.30 (47.58)	4.11 (4.30)	242 - 245° C/Zers.
Triphos • 3DBr	$\text{C}_{41}\text{H}_{39}\text{D}_3\text{P}_3\text{Br}_3$	(870.46)	54.50 (56.57)	5.41 (5.22)	222 - 225° C
Triphos • 3HJ	$\text{C}_{41}\text{H}_{42}\text{P}_3\text{J}_3$	(1008.43)	48.03 (48.83)	4.15 (4.20)	213 - 220° C
Triphos • 3DJ	$\text{C}_{41}\text{H}_{39}\text{D}_3\text{P}_3\text{J}_3$	(1011.44)	49.85 (48.69)	4.33 (4.48)	230 - 233° C/Zers.

TABELLE 39

Leitfähigkeiten der HX- und DX-Addukte mono- und polytertiärer Phosphine
(Messungen bei 20° C, jeweils in 50 ml CH₂Cl₂)

Verbindung	Einwaage (mg)	v (l Mol ⁻¹)	μ (Ω ⁻¹ cm ² Mol ⁻¹)
CH ₃ P(C ₆ H ₅) ₂ ·HBr 10)			keine Leitfähigkeit
CH ₃ P(C ₆ H ₅) ₂ ·DBr 10)			keine Leitfähigkeit
Diphos·2DBr	81.31	347	1,37
Diphos·2HJ	92.13	355	2.13
Diphos·2DJ	85.30	395	2.15
Triphos·3DBr	17.26	2525	2.52
Triphos·3HJ	40.92	1235	3.70
Triphos·3DJ	76.77	659	1.72

v = Verdünnung, μ = molare Leitfähigkeit

TABELLE 40

Relative Molekülmassen der HX- und DX-Addukte mono- und polytertiärer Phosphine (bestimmt in CH_2Cl_2 -Lösungen)

Verbindung	relative Molekülmassen	
	berechnet	gefunden
$\text{CH}_3\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2 \cdot \text{HBr}$	281.13	277
$\text{CH}_3\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2 \cdot \text{DBr}$	282.13	277
Diphos $\cdot 2\text{DBr}$	562.26	494
Diphos $\cdot 2\text{HJ}$	654.26	479
Diphos $\cdot 2\text{DJ}$	656.27	417
Triphos $\cdot 3\text{DBr}$ 10)	870.46	840
Triphos $\cdot 3\text{HJ}$	1008.43	369
Triphos $\cdot 3\text{DJ}$	1011.44	297

2. Reaktionen mono- und polytertiärer Arsine mit Bromwasserstoff

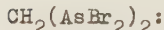
Die Reaktionen werden nach folgender allgemeiner Arbeitsvorschrift durchgeführt:

In ein Einschlußrohr werden ca. 4 ml Bromwasserstoff einkondensiert. Darauf gibt man die Lösung von ca. 0,7 bis 1,2 g Organoarsin in 15 - 20 ml CH_2Cl_2 , schmilzt das bei -190°C evakuierte Einschlußrohr ab und läßt ca. 5 Monate bei Raumtemperatur stehen.

Nach dem Öffnen des Einschlußrohres arbeitet man folgendermaßen auf:



Das Lösungsmittel wird abgezogen und die Verbindung durch Destillation gereinigt.



Das Lösungsmittel wird abgezogen und die Verbindung durch Sublimation gereinigt.



Die Lösung wird auf etwa die Hälfte eingengt, abgekühlt und der entstandene Niederschlag abfiltriert und mit wenig Petroläther gewaschen.

Einwaagen und Ausbeuten siehe Tab. 41, Analysen, Schmelz- und Siedepunkte Tab. 42.

TABELLE 41

Alkylbromarsine, Einwaagen, Ausbeuten

Ausgangsverbindung	Einwaagen	Reaktionsprodukt	Ausbeuten
$\text{As}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$	1,10 g (3,59 mMol)	AsBr_3	0,72 g (64 %)
$\text{CH}_3\text{As}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$	1,02 g (4,18 mMol)	CH_3AsBr_2	0,30 g (29 %)
$\text{C}_2\text{H}_5\text{As}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$	0,70 g (2,71 mMol)	$\text{C}_2\text{H}_5\text{AsBr}_2$	0,41 g (57 %)
$\text{CH}_2[\text{As}(\text{C}_6\text{H}_5)_2]_2$	0,70 g (1,48 mMol)	$\text{CH}_2(\text{AsBr}_2)_2$	0,44 g (62 %)
$\text{CH}_3\text{C}[\text{CH}_2\text{As}(\text{C}_6\text{H}_5)_2]_3$	1,20 g (1,59 mMol)	$\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{AsBr}_2)_3$	0,52 g (42 %)

TABELLE 42

Analysen, Schmelz- und Siedepunkte der Alkyl-brom-arsine

Verbindung	Analysen gef. (ber.) %			Schmelz- u. Siedepunkte
	C	H	As	
AsBr_3			23,30 (23,81)	75,20 (76,19) Fp. = 31° (31,5°)
CH_3AsBr_2	4,43 (4,81)	1,22 (1,21)	29,40 (29,99)	63,10 (63,99) Kp. 15mm = 60,5° (181°/760mm)
$\text{C}_2\text{H}_5\text{AsBr}_2$	9,55 (9,11)	2,13 (1,91)	28,90 (28,40)	59,83 (60,58) Kp. 0,4mm = 30° (200°/760mm)
$\text{CH}_2(\text{AsBr}_2)_2$	2,98 (2,48)	0,28 (0,42)	31,20 (30,99)	65,82 (66,11) Fp. = 87° (87,5°)
$\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{AsBr}_2)_3$	8,01 (7,77)	1,08 (1,17)	28,45 (29,06)	63,20 (62,00) Fp. = 142°

3. Umsetzung mono- und polytertiärer Arsine mit Jodwasserstoff

Die Reaktionen werden allgemein nach folgenden Methoden durchgeführt:

1. Methode:

In ein Schlenk-Rohr kondensiert man etwa 15 ml (ca. 300 mMol) HJ ein. Auf dieses feste HJ pipettiert man bei -190° C die Lösung der Organo-arsin-Verbindung in ca. 20 - 50 ml Lösungsmittel (Benzol oder CH_2Cl_2). Das eingefrorene Reaktionsgemisch läßt man langsam auf Raumtemperatur erwärmen, wobei das überschüssige HJ über ein Rückschlagventil (gefüllt mit Paraffinöl) entweicht. Zur quantitativen Umsetzung läßt man die mit HJ gesättigten Lösungen ca. 20 Stdn. bei 20° C stehen.

2. Methode:

Man leitet bei Raumtemperatur etwa 2 Stdn. HJ durch die Organoarsin-Lösung und läßt anschließend die mit HJ gesättigte Lösung 20 Stdn. bei 20° C stehen.

Aufarbeitung der Reaktionsprodukte:

Erhält man bei den Umsetzungen kristalline Produkte, so werden diese über eine Fritte abgesaugt, jeweils zweibis dreimal mit ca. 5 - 10 ml Petroläther gewaschen und anschließend im Hochvakuum getrocknet.

Zur Aufarbeitung der als Flüssigkeiten anfallenden Produkte zieht man zunächst das Lösungsmittel (mit dem noch vorhandenen überschüssigen Jodwasserstoff) bei ca. 30° C ab und isoliert anschließend die reine Substanz durch fraktionierende Destillation unter N₂ bzw. im Vakuum.

Einwaagen, Reaktionsbedingungen und Ausbeuten sind in Tabelle 43, Analysenwerte, Schmelz- und Siedepunkte der Verbindungen in Tabelle 44 angegeben.

Wegen der Leichtflüchtigkeit sind die Ausbeuteverluste bei der fraktionierenden Destillation von (CH₃)₂AsJ und C₂H₅AsJ₂ groß. Die Angaben in Tabelle 43 beziehen sich auf die nach der Destillation erhaltenen Mengen.

Bei den polytertiären Alkyl-jod-arsinen beziehen sich die Ausbeuteangaben nur auf die Substanzmengen, die innerhalb von 24 Stdn. aus den Reaktionslösungen auskristallisieren.

CH₂(AsJ₂)₂, (CH₂AsJ₂)₂, CH₃C(CH₂AsJ₂)₃ und C(CH₂AsJ₂)₄ sind gut löslich in Dimethylsulfoxid (DMSO) und Tetrahydrofuran (THF), wenig löslich in Diäthyläther, Dioxan und Aceton, praktisch unlöslich in Petroläther, Toluol, Benzol, CH₂Cl₂, CHCl₃, CCl₄ und alkohol. Bei CH₃AsJ₂, C₂H₅AsJ₂ und (CH₃)₂AsJ konnten die in der Literatur angegebenen Löslichkeiten bestätigt werden.

TABELLE 43

Alkyljodarsine, Einwaagen, Reaktionsbedingungen und Ausbeuten

Ausgangs- verbindung	Einwaagen g (mmol)	Methode	Lösungsmittel	Reaktions- produkt	Ausbeute %
$(\text{CH}_3)_2\text{AsC}_6\text{H}_5$	2.50 g (13.7)	1	CH_2Cl_2	$(\text{CH}_3)_2\text{AsJ}$	21
$\text{CH}_3\text{As}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$	1.30 g (5.32)	1	C_6H_6 bzw. CH_2Cl_2	CH_3AsJ_2	74
$\text{CH}_3(\text{C}_6\text{H}_5)\text{AsH}$	1.02 g (6.06)	1	CH_2Cl_2	CH_3AsJ_2	68
$\text{C}_2\text{H}_5\text{As}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$	0.80 g (3.10)	1	C_6H_6 bzw. CH_2Cl_2	$\text{C}_2\text{H}_5\text{AsJ}_2$	38
$\text{As}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$	1.50 g (4.90)	1	C_6H_6	AsJ_3	72
$\text{CH}_2[\text{As}(\text{C}_6\text{H}_5)_2]_2$	0.56 g (1.19)	1	CH_2Cl_2	$\text{CH}_2(\text{AsJ}_2)_2$	58
$[\text{CH}_2\text{As}(\text{C}_6\text{H}_5)_2]_2$	0.31 g (0.64)	1	CH_2Cl_2	$(\text{CH}_2\text{AsJ}_2)_2$	46
$\text{CH}_3\text{C}[\text{CH}_2\text{As}(\text{C}_6\text{H}_5)_2]_3$	1.20 g (1.59)	2	CH_2Cl_2	$\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{AsJ}_2)_3$	66
$\text{C}[\text{CH}_2\text{As}(\text{C}_6\text{H}_5)_2]_4$	2.02 g (2.05)	2	$\text{C}_6\text{H}_6/\text{CH}_2\text{Cl}_2$	$\text{C}(\text{CH}_2\text{AsJ}_2)_4$	92

TABELLE 44

Analysen, Schmelz- und Siedepunkte der Alkyl-jod-arsine

Verbindung	Analysen gef. (ber.) %			Schmelz- bzw. Siedepunkt	Leitfähigkeit $\Omega^{-1} \text{ cm}^2 \text{ Mol}^{-1}$ bei 20° C	Lösungs- mittel
	C	H	As			
$(\text{CH}_3)_2\text{AsJ}$	10.50 (10.35)	2.80 (2.59)	31.50 (32.40)	Kp. 155° C		
CH_3AsJ_2	4.64 (3.49)	1.23 (0.88)	20.30 (21.80)	Fp. 29° C	$\mu = 0.30$	CH_2Cl_2
$\text{C}_2\text{H}_5\text{AsJ}_2$	6.49 (6.71)	1.48 (1.40)	20.90 (20.94)	Kp. 4mm 96° C	$\mu = 0.73$	CH_2Cl_2
AsJ_3			16.52 (16.45)	Fp. 141° C		
$\text{CH}_2(\text{AsJ}_2)_2$	2.23 (1.79)	0.35 (0.30)	22.90 (22.30)	Fp. 126° C		
$(\text{CH}_2\text{AsJ}_2)_2$	5.19 (3.50)	0.90 (0.59)	21.90 (21.86)	Fp. 134° C	$\mu = 206$	DMSO
$\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{AsJ}_2)_3$	5.95 (5.69)	0.92 (0.86)	20.80 (21.30)	Fp. 128° C		
$\text{C}(\text{CH}_2\text{AsJ}_2)_4$	5.18 (4.34)	0.68 (0.58)	20.39 (21.68)	Fp. 172° C	$\mu = 750$	DMSO

4. Reaktion von $C(CH_2AsJ_2)_4$ mit $LiAlH_4$

Es werden 0.50 g (13.2 mMol) $LiAlH_4$ in 40 ml Äther gelöst und auf die Temperatur des flüssigen Stickstoffs gebracht. Hierauf gibt man 2.5 g (1.80 mMol) $C(CH_2AsJ_2)_4$ zu und läßt das Gemisch langsam unter Rühren erwärmen. Nach ca. 2 Stdn. hat sich die anfangs gelbe Mischung auf Raumtemperatur erwärmt und entfärbt. Man zersetzt mit 50 ml N_2 -gesätt. Wasser, trennt die Ätherschicht ab, trocknet über 18 g Na_2SO_4 , zieht das Lösungsmittel ab und destilliert das farblose Öl, $C(CH_2AsH_2)_4$. Ausbeute 310 mg (45%). Identifizierung massenspektroskopisch. $Kp_{4mm} = 160^\circ C$

5. Reaktion von Alkyl-jod-arsinen mit Grignardreagentien

Zu einer äther. Lösung (ca. 150 ml) von CH_3MgJ bzw. C_2H_5MgBr (etwa 20 - 50 %iger Überschuß gegenüber dem Alkyl-jod-arsin) wird das Alkyl-jod-arsin portionsweise eingetragen. Nach Abklingen der zunächst heftigen Reaktion wird bis zur Entfärbung noch ca. 15 Stdn. bei $20^\circ C$ gerührt. Die Lösung wird anschließend mit ca. 50 - 100 ml N_2 -gesätt. Wasser versetzt, die Ätherphase abgetrennt, nach dem Trocknen über ca. 50 g Na_2SO_4 vom Lösungsmittel befreit und das zurückbleibende gelbliche Öl unter absolutem Luftausschluß fraktionierend destilliert. Man erhält farblose, klare, übelriechende Flüssigkeiten, die in Diäthyläther, THF, Benzol, $CHCl_3$ und CH_2Cl_2 gut löslich sind. $C[CH_2As(CH_3)_2]_4$ erstarrt nach längerem Stehen. Reaktionsprodukte, Einwaagen und Ausbeuten sind in Tab. 45, Analysen und Siedepunkte in Tab. 46 zusammengestellt.

TABELLE 45

Polytertiäre Alkylarsine, Einwaagen und Ausbeuten

Ausgangsverbindung	Einwaagen	Reaktionsprodukt	Ausbeuten
$\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{AsJ}_2)_3$	3,70 g (3,55 mmol)	$\text{CH}_3\text{C}[\text{CH}_2\text{As}(\text{CH}_3)_2]_3$	0,91 g (66 %)
$\text{C}(\text{CH}_2\text{AsJ}_2)_4$	2,53 g (1,83 mmol)	$\text{C}[\text{CH}_2\text{As}(\text{CH}_3)_2]_4$	0,51 g (56 %)
$\text{C}(\text{CH}_2\text{AsJ}_2)_4$	2,50 g (1,81 mmol)	$\text{C}[\text{CH}_2\text{As}(\text{C}_2\text{H}_5)_2]_4$	0,80 g (74 %)

TABELLE 46

Analysen und Siedepunkte von $\text{CH}_3\text{C}[\text{CH}_2\text{As}(\text{CH}_3)_2]_3$, $\text{C}[\text{CH}_2\text{As}(\text{CH}_3)_2]_4$ und $\text{C}[\text{CH}_2\text{As}(\text{C}_2\text{H}_5)_2]_4$

Verbindung	Analysen		gef. (ber.)	%	Siedepunkte (Lit.)	
	C	H			As	
$\text{CH}_3\text{C}[\text{CH}_2\text{As}(\text{CH}_3)_2]_3$	34,83 (34,40)	5,96 (7,09)			57,80 (58,51)	Kp. = 78° (78-79°)
$\text{C}[\text{CH}_2\text{As}(\text{CH}_3)_2]_4$	31,86 (32,10)	6,95 (6,62)				Kp. 4mm = 119°
$\text{C}[\text{CH}_2\text{As}(\text{C}_2\text{H}_5)_2]_4$	42,33 (42,02)	8,06 (8,06)				Kp. 4mm = 198°

6. Darstellung von $C[CH_2As(CH_3)_2Co(NO)(CO)_2]_4$

Auf eine Lösung von 0.35 g (0.72 mMol) $C[CH_2As(CH_3)_2]_4$ in 150 ml Benzol werden 5 g (29 mMol) $Co(NO)(CO)_3$ kondensiert. Man läßt die Lösung unter Rühren auf Raumtemperatur erwärmen und stellt nach 6 Stdn. die Reaktionsmischung 4 Tage in den Kühlschrank. Darauf engt man im Vakuum auf ca. 15 ml ein. Es scheiden sich orangerote Kristalle ab, die man abfiltriert und im Hochvakuum trocknet. Ausbeute 180 mg (23 %) Fp. 126° (Zersetzung)

$C_{21}H_{32}O_{12}N_4As_4Co_4$ (1067.93)

Ber. C 23.62 H 3.02 N 5.25 Co 22.07

Gef. C 24.20 H 2.82 N 5.33 Co 21.58

7. Darstellung von 4-Methyl-1,2,6-triarsa-tricyclo-

$[2.2.1.0^{2,6}]heptan\ CH_3C(CH_2As)_3$

Zu 0.7 g (30 mg-Atom) granuliertem Natrium in 20 ml THF werden unter Rühren portionsweise 1.11 g (1.04 mMol) festes $CH_3C(CH_2AsJ_2)_3$ gegeben. Nach anfänglichem Erwärmen setzt eine heftige Reaktion ein; unter Kühlen wird 20 min. weitergerührt, dann von ungelöstem NaJ, überschüssigem Natrium und Zersetzungsprodukten abfiltriert. Der Rückstand wird dreimal mit je 15 ml Äther gewaschen und das Lösungsmittel im Vakuum bei 20° C abgezogen. Das getrocknete, mit NaJ

verunreinigte $\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{As})_3$ wird zwischen $80 - 150^\circ \text{C}/0.5 \text{ Torr}$ durch Sublimation gereinigt. Ausbeute 166 mg (54 %), farblose Kristalle, Subl.-Pkt. 159°C

$\text{C}_5\text{H}_9\text{As}_3$ (293.9)

Ber. C 20.40 H 3.09

Gef. C 20.67 H 2.91

8. Oxydation von $\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{As})_3$ zu $\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{AsO}_2)_3$

Man löst 50 mg (0.17 mMol) $\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{As})_3$ in ca 0.1 ml CCl_4 und läßt die Lösung an der Luft stehen. Es entsteht sofort ein farbloser Niederschlag. Nach Verdunsten des Lösungsmittels erhält man sofort das analysenreine 1-Methyl-3,5,7-trioxo-3,5,7-triarsa(V)-4,6,10-trioxa-tricyclo-[3.3.1.^{1,3,7}]decan. Ausbeute 59 mg (90 %), Fp. $278 - 290^\circ \text{C}$ (beginnende Zersetzung ab 238°C)

$\text{C}_5\text{H}_9\text{As}_3\text{O}_6$ (389.9)

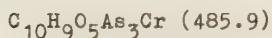
Ber. C 15.40 H 2.32

Gef. C 15.61 H 2.03

9. Darstellung von $\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{As})_3\text{Cr}(\text{CO})_5$

260 mg (0.88 mMol) $\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{As})_3$ und 195 mg (0.88 mMol) $\text{Cr}(\text{CO})_6$ werden in 20 ml THF gelöst und unter Rühren mit

UV-Licht bestrahlt. Nach 6 Stdn. hat sich die Lösung intensiv gelb gefärbt; das Lösungsmittel wird abgezogen, der Rückstand in 10 ml Benzol aufgenommen und filtriert. Das Benzol wird wieder abgezogen und der Rückstand in 20 ml Petroläther gelöst. Die Lösung bleibt 4 Wochen bei -20° C stehen, wobei sich orangefarbene Kriställchen abscheiden. Sie werden abfiltriert und im Vakuum getrocknet. Sie werden vom eventuell mit auskristallisierten farblosen $\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{As})_3$ manuell abgetrennt. Ausbeute 40 mg (9 %).
Fp. = $110 - 116^{\circ}$ C

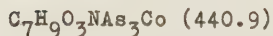


Ber. C 24.69 H 1.85

Gef. C 24.96 H 1.82

10. Darstellung von $\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{As})_3\text{Co}(\text{NO})(\text{CO})_2$

In ein Schlenk-Rohr werden ca. 1 g (5.8 mmol) $\text{Co}(\text{NO})(\text{CO})_3$ einkondensiert und dazu 160 mg (0.54 mmol) $\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{As})_3$ in 20 ml THF gegeben. Man rührt 40 Stdn. bei Raumtemperatur, zieht anschließend das Lösungsmittel und überschüssiges $\text{Co}(\text{NO})(\text{CO})_3$ im Vakuum ab, nimmt mit Benzol auf und filtriert. Man engt das Filtrat ein und filtriert den entstandenen Niederschlag ab. Ausbeute 25 mg (10 %) orangefarbenes Pulver.

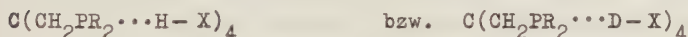
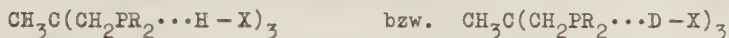
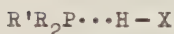


Ber. C 19.53 H 2.06 N 3.18

Gef. C 19.15 H 2.48 N 3.78

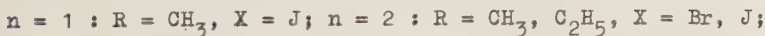
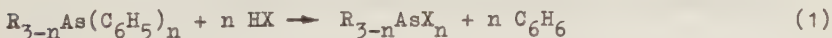
Z U S A M M E N F A S S U N G

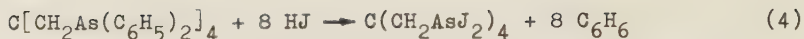
Mono- und polytertiäre Phenyl-alkyl-phosphine reagieren mit Brom- und Jodwasserstoff und entsprechenden Deuterium-halogeniden in nichtwässrigen Systemen verschiedentlich zu Addukten der Typen:



$R' = \text{Alkylrest}; R = C_6H_5; X = Br, J.$

Mono- und poytertiäre Phenyl-alkyl-arsine setzen sich dagegen mit Brom- bzw. Jodwasserstoff unter selektiver Spaltung der Arsen-Phenyl-Bindungen um. Bei gleichzeitiger Eliminierung von Benzol entstehen hierbei vielfach nur schwer zugängliche Halogen-alkyl-arsine [Gl. (1) bis (4)].

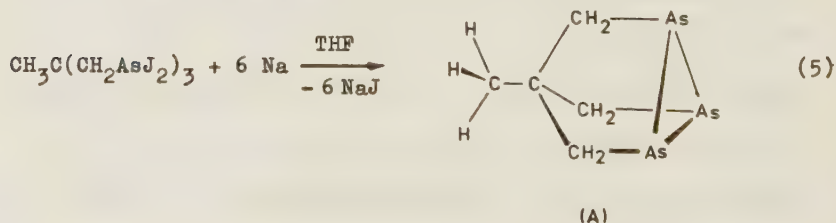




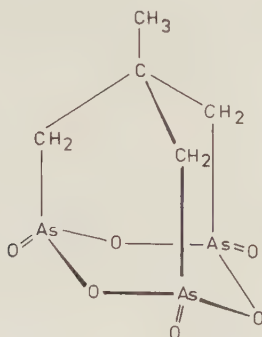
Während die Umsetzung mit Jodwasserstoff verhältnismäßig rasch verläuft (ca. 24 Stunden), dauert die quantitative Spaltung der Arsen-Phenyl-Bindungen mit Bromwasserstoff erheblich länger (ca. 5 Monate).

Die so erhaltenen polytertiären Alkyl-jod-arsine können als Ausgangsmaterialien für weitere Arsenverbindungen dienen. So bildet z.B. $\text{C}(\text{CH}_2\text{AsJ}_2)_4$ mit Lithiumalanat den polyprimären Arsenwasserstoff $\text{C}(\text{CH}_2\text{AsH}_2)_4$ während mit Grignardverbindungen neue polytertiäre Alkylarsine, wie $\text{C}(\text{CH}_2\text{AsR}_2)_4$ ($\text{R} = \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5$) entstehen. Der auf diese Weise gewonnene neue tetratertiäre As-Ligand $\text{C}[\text{CH}_2\text{As}(\text{CH}_3)_2]_4$ reagiert mit Kobaltnitrosylcarbonyl zu dem Komplex $\text{C}[\text{CH}_2\text{As}(\text{CH}_3)_2\text{Co}(\text{NO})(\text{CO})_2]_4$.

Der massenspektroskopische Abbau der Alkyl-halogen-arsine führt bevorzugt zur $(\text{As})_3$ -Clusterbildung. Es ist im Rahmen dieser Arbeit gelungen, diese Clusterbildung präparativ nachzuvollziehen. So entsteht bei der Umsetzung von $\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{AsJ}_2)_3$ mit Natrium 4-Methyl-1,2,6-triarsa-tricyclo-[2.2.1.0^{2,6}]heptan (A). Damit wurde erstmals ein Organocyclotriarsan in Substanz erhalten [Gl. (5)].

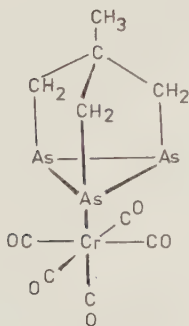


In Lösung oxydiert sich $\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{As})_3$ (A) an der Luft leicht zum 1-Methyl-3,5,7-trioxo-3,5,7-triarsa(V)-4,6,10-trioxa-tricyclo[3.3.1.1^{3,7}]decan, $\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{AsO}_2)_3$ (B), einem System mit Adamantan-Struktur.

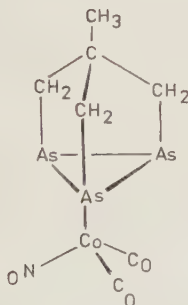


(B)

Bestrahlt man eine äquimolare Lösung von $\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{As})_3$ und $\text{Cr}(\text{CO})_6$ in THF mit UV-Licht, so erhält man den Organo-cyclotriarsan-chrompentacarbonyl-Komplex $\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{As})_3\text{Cr}(\text{CO})_5$ (C). Mit Kobaltnitrosylcarbonyl setzt sich $\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{As})_3$ zu dem Kobaltnitrosyldicarbonyl-Komplex $\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{As})_3\text{Co}(\text{NO})(\text{CO})_2$ (D) um.



(C)



(D)

Die Verbindungen wurden, soweit möglich, eingehend durch ihre Massenspektren, Schwingungsspektren (IR, FIR und Raman) und ^1H -NMR-Spektren charakterisiert.

LEBENS LAUF

Horst Julius Josef S c h ö s s n e r ,

geboren am 24. März 1938 in Teplitz-Schönau
als Sohn des Tischlermeisters Alfred Schössner
und seiner Ehefrau Hiltrude, geb. Daumann.
Seit dem 14. Juli 1972 verheiratet.

Schulbildung und Studium:

1944 - 1950 Besuch der Volksschule in Teplitz-Schönau,
Rodewisch/Vogtland und Marktrechwitz.

1950 - 1959 Oberrealschule in Marktrechwitz,
Reifezeugnis dieser Schule vom 15. Juli 1959.

Vom 5. Oktober 1959 bis 30. September 1962 Wehrdienst.
Am 30. September 1962 entlassen als Leutnant d. R.

WS. 1962/63 bis WS. 1964/65 Studium der Chemie, Biologie
und Geographie für das Lehramt an Höheren Schulen
an der Universität Erlangen-Nürnberg.

SS. 1965 Biochemie-Studium an der Universität Tübingen.

Ab WS. 1965/66 Chemie-Studium an der Universität Tübingen.

Ab WS. 1967/68 Chemie-Studium an der Universität Erlangen-
Nürnberg.

Diplom-Vorprüfung (1. Teil) in Biochemie am 14. Oktober 1965

Diplomchemiker-Vorexamen am 22. Mai 1967

Diplomchemiker-Hauptexamen am 30. September 1971

Diplomarbeit von Januar 1971 bis September 1971:

"Über die selektive Spaltung von Arsen-Kohlenstoff-
Bindungen mit Jodwasserstoff"

Vom 1. Februar 1971 bis 31. Mai 1972 studentische bzw.
wissenschaftliche Hilfskraft. Vom 1. Juni 1972 bis 31. August
1974 wissenschaftlicher Mitarbeiter bei DFG-Forschungs-
vorhaben, seit dem 1. September 1974 Verwalter der Dienst-
geschäfte eines wissenschaftlichen Assistenten am Institut
für Anorganische Chemie II der Universität Erlangen-Nürnberg.

Offsetdruck-Fotodruck

J. Hög, 8520 Erlangen, Hauptstr. 109 (Nähe Martin-Luther-Platz) Tel. 22990